

**Fluid-Phasengleichgewichte
und kritische Erscheinungen
in den binären Systemen N_2 + Ethan,
 N_2 + Pentan und CF_4 + 2-Methylpropan
zwischen 88 K und 313 K
und bei Drücken bis 200 MPa**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
KLAUS-DIETER WISOTZKI
aus Duisburg

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Bochum März 1984

**Fluid-Phasengleichgewichte
und kritische Erscheinungen
in den binären Systemen $\text{N}_2 + \text{Ethan}$,
 $\text{N}_2 + \text{Pentan}$ und $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$
zwischen 88 K und 313 K
und bei Drücken bis 200 MPa**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von
KLAUS-DIETER WISOTZKI
aus Duisburg

Referent: Prof. Dr. G. M. Schneider
Korreferent: Prof. Dr. G. H. Findenegg

Bochum März 1984

Zusammenfassung	I - IV
1. Einleitung	1
2. Meßverfahren	7
2.1. Die synthetische Methode	8
2.2. Die analytische Methode	10
3. Apparatur für synthetische Messungen	11
3.1. Meßzelle	11
3.2. Druckerzeugung und Druckmessung	13
3.3. Temperaturmessung und -regelung	16
3.4. Reinigung der Substanzen	20
3.5. Analyse der Mischungen	21
3.5.1. System Stickstoff + Pentan	21
3.5.2. Kalibrierung der pVT-Apparatur	23
3.5.3. System CF_4 + Isobutan	25
3.5.4. System Stickstoff + Ethan	26
3.6. Meßgenauigkeit	28
3.6.1. Druckmessung	28
3.6.2. Temperaturmessung	28
3.6.3. Konzentrationsmessung	28
3.7. Beschreibung einer synthetischen Meßreihe	29
4. Apparatur für analytische Messungen	31
4.1. Meßzelle für analytische Messungen und Dichtemessungen	31

4.2. Druckerzeugung und Druckmessung	37
4.3. Temperaturmessung und -regelung	39
4.3.1. Kalibrierung des Widerstandsthermometers	44
4.4. Probennahme und Analyse	46
4.5. Durchführung einer analytischen Messung	47
4.6. Durchführung einer Dichtemessung	52
4.7. Meßgenauigkeit	53
4.7.1. Druckmessung	53
4.7.2. Temperaturmessung	54
4.7.3. Konzentrationsmessung	54
5. Meßergebnisse	55
5.1. Meßprogramm	55
5.2. System N_2 + Ethan	56
5.3. System N_2 + Pentan	61
5.4. System CF_4 + 2-Methylpropan (Isobutan)	66
5.5. Meßergebnisse an der analytischen Apparatur für das System CF_4 + 2-Methylpropan	68
5.6. Dichtemessung einer binären Mischung von CF_4 + 2-Methylpropan mit $x(CF_4) = 0,743$	74
6. Diskussion	76
6.1. Stabilitätskriterien und Bedingungen für kritische Erscheinungen fluider Zweistoffsysteme	76
6.2. Zustandsgleichungen	78
6.2.1. Die Redlich-Kwong-Gleichung	81
6.2.2. Die Deiters-Gleichung	82
6.2.3. Berechnungen mit den Zustandsgleichungen	84

6.3. Berechnung der Exzeß-Gibbsenergie	85
6.3.1. Bestimmung aus Siedegleichgewichten	85
6.3.2. Bestimmung aus der Mischungslücke nach einer Methode von Kohler und Neckel	86
6.4. Diskussion der untersuchten Systeme	90
6.4.1. System N_2 + Ethan	90
6.4.2. System N_2 + Pentan	97
6.4.3. Die N_2 -Familie	105
6.4.4. System CF_4 + 2-Methylpropan	108
6.4.5. Die CF_4 -Familie	124
7. Abschließende Diskussion und Ausblick	126
8. Anhang	129
Bestimmung der Exzeß-Gibbsenergie aus der Redlich-Kwong-Gleichung	130
Tabellen der Meßergebnisse	
Tabellen der Parameterwerte für die Zustandsgleichungen	
Kritische Daten der verwendeten Reinstoffe	
Verzeichnis der Abbildungen	168
Verzeichnis der Tabellen im Text	171
Verzeichnis der Tabellen im Anhang	172
Verzeichnis der Lieferfirmen	173
Literaturverzeichnis	174



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0011

Zusammenfassung

Das Phasengleichgewichtsverhalten von fluiden binären Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit den Gasen Stickstoff und Tetrafluormethan wurde für Drücke bis 200 MPa und Temperaturen zwischen 313 K und 88 K untersucht, wobei der jeweilige Temperaturbereich vom binären System abhängt.

Der überwiegende Teil der Untersuchungen wurde nach der synthetischen Methode in einem Hochdruckautoklaven aus Kupfer-Beryllium durchgeführt. Der Zelleninhalt wurde mit einer magnetischen Rührvorrichtung durchmischt und konnte über Saphir-Hochdruckfenster visuell beobachtet werden.

Weiterhin wurde eine Hochdruckapparatur zur Untersuchung des Phasenverhaltens fluider Mischungen nach der analytischen Methode entwickelt und aufgebaut. Das Einsatzgebiet entspricht dem Temperatur- und Druckintervall der synthetischen Meßzelle. Die Konzentrationsbestimmung der koexistierenden Phasen erfolgt durch Probennahme aus den betreffenden Phasen und gaschromatographische Analyse. Nach Einbau eines Membranbalges kann dieselbe Meßzelle auch für synthetische Messungen und Dichtemessungen eingesetzt werden.

Frühere systematische Messungen an CF_4 + Alkan-Systemen hatten gezeigt, daß das kritische Phasenverhalten bei CF_4 + Propan dem Auftreten von Flüssig-Flüssig-Gleichgewichten, bei CF_4 + Butan jedoch dem von sogen. Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art entspricht.

Durch die experimentellen Untersuchungen des binären Systems CF_4 + 2-Methylpropan in der vorliegenden Arbeit ergeben sich

phasentheoretisch interessante Aussagen zum Übergang zwischen diesen Typen des Phasenverhaltens. Hier verläuft die kritische Kurve mit sinkendem Druck zu tieferen Temperaturen und erreicht ein Temperaturminimum bei 212 K und einem Druck von 15 MPa, also ca. 15 K unter der kritischen Temperatur des reinen CF_4 . Die Kombination von Experiment und Rechnung (siehe unten) erlaubt eine Abklärung des kritischen Phasenverhaltens im System CF_4 + 2-Methylpropan; danach handelt es sich um ein System mit Flüssig-Flüssig-Entmischung und oberer kritischer Entmischungstemperatur; die kritische Kurve flüssig-flüssig durchläuft ein Temperaturminimum und endet bei 232,8 K (rechnerisch) in einem kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie flüssig-flüssig-gas; dieser berechnete kritische Endpunkt liegt bei höherer Temperatur als die kritische Temperatur des reinen CF_4 (227,7 K). Die nach der synthetischen Methode gewonnenen Meßdaten dienen zur Überprüfung der Einsatzfähigkeit der analytischen Meßzelle. Die isothermen, analytischen Messungen bei 233,15 K und 213,15 K im Druckbereich bis 200 MPa wurden ausgedehnt auf die Messung des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes bei 213,15 K im Druckbereich von 0,5 MPa bis 3 MPa. Für eine CF_4 + 2-Methylpropan-Mischung mit $x(\text{CF}_4) = 0,743$ wurde das spezifische Volumen für sinkenden Druck ab 15 MPa bis an das Koexistenzgebiet flüssig-flüssig gemessen.

Weiterhin wurden synthetische Messungen an den Systemen N_2 + Ethan und N_2 + Pentan ausgeführt. Die Kenntnis des Phasenverhaltens von Stickstoffsystemen spielt eine große Rolle für die Auslegung von Tieftemperaturtrennanlagen bei z.B. Synthesegas. Besonders Gemische von Stickstoff mit leichten Alkanen erlangen

zunehmend Bedeutung für die Erdgasförderung aus drucklosen Erdgasfeldern; das Erdgas wird mit Stickstoff komprimiert und das Gemisch kann danach gefördert werden. Die nachfolgenden Trennungsprozesse erfordern ebenfalls Kenntnisse über das Mischungsverhalten solcher Systeme. Bei dem System N_2 + Ethan beginnt die kritische Kurve am kritischen Punkt des Ethans (305,43 K, 4,8798 MPa) und durchläuft mit sinkender Temperatur ein leichtes Druckmaximum; wird die Temperatur noch weiter gesenkt, so steigt die kritische Kurve mit positiver Krümmung steil zu hohen Drücken an und endet bei 176 MPa und 105 K in einem kritischen Endpunkt auf der Kristallisationsoberfläche des binären Systems. Hinsichtlich der Temperatur liegt dieser kritische Endpunkt unterhalb der kritischen Temperatur des reinen Stickstoffs (126,2 K), aber oberhalb des Tripelpunktes von Ethan (89,28 K). Ergänzende Ergebnisse aus der Literatur vervollständigen die Kenntnis des Phasenverhaltens dieses binären Systems.

Beim System N_2 + Pentan beginnt die kritische Kurve im kritischen Punkt des Pentans (469,7 K, 3,369 MPa) und verläuft bei sinkender Temperatur mit positiver Krümmung zu hohen Drücken. Zusätzlich gemessen wurde die Dreiphasenlinie lgs, die bei kleinen Drücken bis zum Tripelpunkt des reinen Pentans (143,5 K) extrapoliert werden kann. In diesem System fehlen somit die Dreiphasenlinie llg und der Quadrupelpunkt sllg, vielmehr ist die Dreiphasenlinie lgs zu so hohen Drücken verschoben, daß die kritische Kurve flüssig-gas geschnitten wird; im Hochdruckbereich kann jedoch bis 200 MPa kein kritischer Endpunkt gefunden werden.

Die Ergebnisse für die Stickstoffsysteme verdeutlichen, daß es sich bei dem beobachteten Entmischungstyp nicht um ein Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art handelt.

Es wurde untersucht, ob sich die kritischen Kurven und isothermen $p(x)$ -Diagramme der in dieser Arbeit untersuchten binären Systeme im Rahmen der "one-fluid"-Theorie mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und der Deiters-Zustandsgleichung beschreiben lassen. Im allgemeinen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen der Berechnung der kritischen Kurve und den experimentellen Ergebnissen erhalten werden, während die rechnerische Wiedergabe der $p(x)$ -Diagramme häufig nur qualitativ richtig war.

Nach einer Methode von Kohler und Neckel wurde aus dem Flüssig-Flüssig-Koexistenzgebiet die Exzeß-Gibbsenergie für die kritische Entmischungstemperatur berechnet und mit den Ergebnissen des Porter-Ansatzes verglichen. Für das System N_2 + Ethan liegen die Berechnungen nach beiden Methoden in der gleichen Größenordnung von 500 J/mol; beim System N_2 + Pentan (Größenordnung 1000 J/mol) und CF_4 + 2-Methylpropan (Größenordnung 1000 J/mol) ergeben die Berechnungen der Exzeß-Gibbsenergie nach der Kohler- und Neckel-Methode um 5 - 10% höhere Werte als nach dem Porter-Ansatz.

1. Einleitung

Während in einem Einstoffsystem bei Beteiligung einer fluiden Phase nur Phasengleichgewichte gas-fest (gs), flüssig-fest (ls) und gas-flüssig (gl) existieren, können in einem binären System noch weitere Phasengleichgewichte beobachtet werden. Im folgenden sollen die grundsätzlichen Typen des Phasenverhaltens vorgestellt werden.

In Abb. E1 ist der pT_x -Phasenraum eines binären Systems gezeigt. Die Dampfdruckkurven der reinen Komponenten enden am kritischen Punkt der Reinstoffe CP 1 bzw. CP 2. Die spindelförmige Gestalt einer $p(x)$ -Isothermen geht über in eine schleifenartige Form, sobald die leichter flüchtige Komponente überkritisch wird. Die Konnoden degenerieren am Maximum dieser Schleife zu einem kritischen Punkt, und die Verbindungslinie aller kritischen Punkte heißt kritische Kurve. Die kritische Kurve kann dabei monoton zwischen den kritischen Punkten der Reinstoffe verlaufen, darf jedoch auch einen Extremwert aufweisen. Bei tiefer Temperatur existieren noch das Sublimations- und Schmelzgleichgewicht der binären Mischung. Dargestellt ist die Möglichkeit vollständiger Mischbarkeit in der flüssigen Phase und vollständiger Nichtmischbarkeit in der festen Phase. Die Berührung von vier Dreiphasenflächen im pT_x -Raum bildet einen Quadrupelpunkt s_1s_2gl (Q_1 in Abb. E1). Die entsprechende $p(T)$ -Darstellung zeigt Abb. E1.

In Abb. E2 zerfällt die flüssige Phase bei tiefer Temperatur in zwei koexistierende Phasen, während die kritische Kurve flüssig-gas nicht unterbrochen ist. Dieses Entmischungsgebiet berührt das Gas-Flüssig-Gleichgewicht und bildet im pT_x -Raum - zusätz-

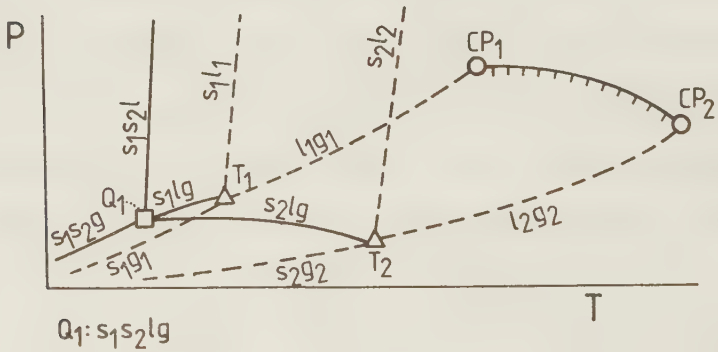
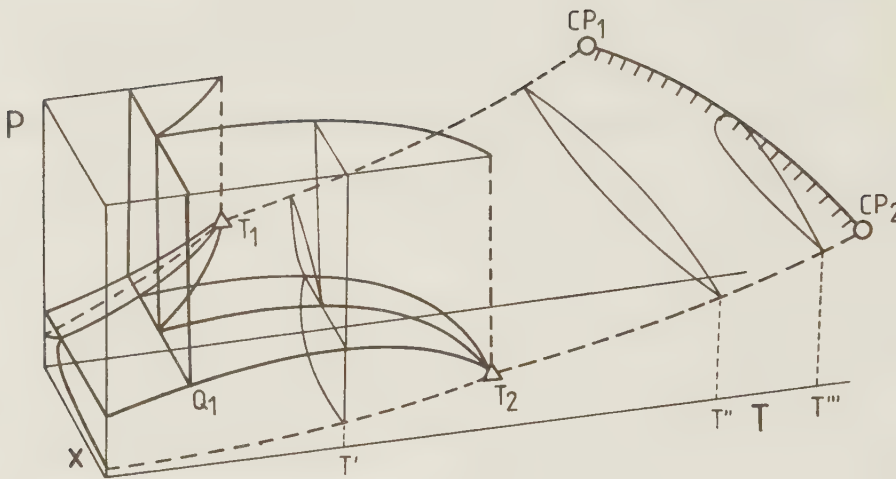


Abb. E1: pTx-Phasendiagramm einer binären Mischung:
vollständige Mischbarkeit in der flüssigen
Phase und vollständige Nichtmischbarkeit
in der festen Phase

lich zu dem in Abb.E1 gezeigten Typ - eine Dreiphasenfläche flüssig-flüssig-gas. Die Dreiphasenfläche llg endet in der Abbildung mit steigender Temperatur am kritischen Endpunkt C, wo zwei flüssige Phasen in Gegenwart einer Gasphase identisch werden. Die kritische Kurve flüssig-flüssig entspricht dabei oberen kritischen Entmischungstemperaturen. Die Dreiphasenfläche llg endet bei tiefen Temperaturen an einem Quaderpunkt s_{2llg} (Q_2 in Abb.E2).

Je stärker die gegenseitige Mischbarkeit abnimmt, desto mehr wird die kritische Kurve ll zu höheren Temperaturen verschoben und gelangt dabei in den Druck- und Temperaturbereich der kritischen Phänomene flüssig-gas. Die kritische Kurve ll kann dabei kontinuierlich in die kritische Kurve lg einmünden und dabei ein sogenanntes "Gas-Gas-Gleichgewicht der 2. Art" bilden. Abb.E3 zeigt dieses Verhalten im pTx-Raum. Der vom kritischen Punkt CP 1 ausgehende Ast der kritischen Kurve lg endet an einem kritischen Endpunkt C, wo eine gasförmige und eine flüssige Phase identisch werden. Abb.E3 gibt die entsprechende p(T)-Darstellung wieder.

Eine weiterführende Darstellung der Phasengleichgewichte befindet sich z.B. in (24,25,26,27).

Durch systematische Untersuchungen konnte Schneider (6,28,29) zeigen, daß ein kontinuierlicher Übergang vom Flüssig-Flüssig-zum Gas-Gas-Gleichgewicht besteht. Hierbei wurde in binären Mischungen jeweils eine Komponente konstant gehalten, während die andere systematisch in Größe, Struktur und Polarität geändert wurde.

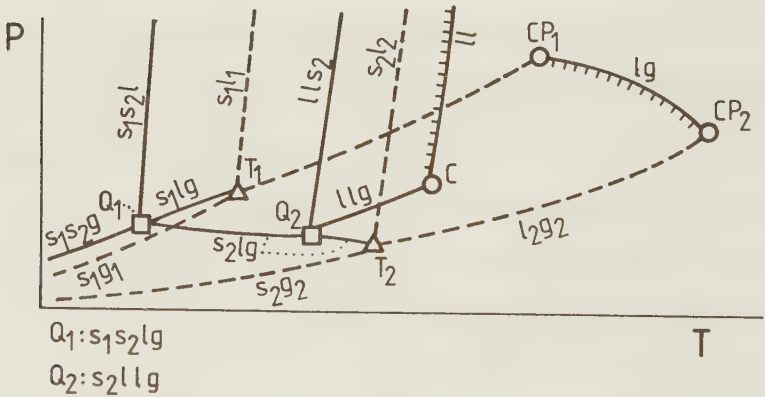
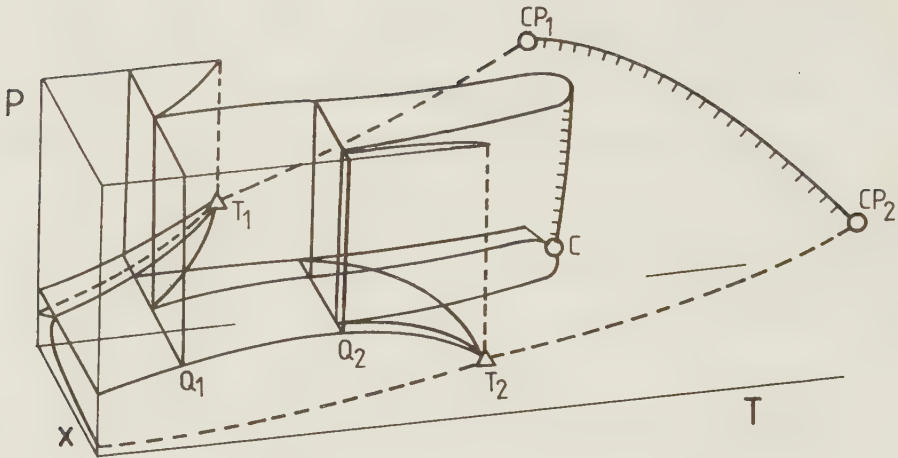


Abb. E2: pTx-Phasendiagramm einer binären Mischung:
beschränkte Mischbarkeit in der flüssigen
Phase und vollständige Nichtmischbarkeit
in der festen Phase

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es nun, weitere Kenntnisse über das Phasenverhalten binärer Tetrafluormethanmischungen zu erhalten. In der Literatur wird bereits das Phasenverhalten binärer CF_4 -Mischungen beschrieben (speziell CF_4 + Methan (30,31), CF_4 + Ethan (32,33), CF_4 + Propan und + Butan (34,35), CF_4 + Pentan und + Hexan (36), CF_4 + Heptan (37) und CF_4 + Dodecan, + cis-Decahydronaphthalin (cis-Decalin), + 1,2,3,4-Tetrahydronaphthalin (Tetralin), + 2,6,10,15, 19,23-Hexamethyltetracosan (Squalan). Jeschke (34,35) beobachtete beim Austausch der Komponente Propan durch Butan in binären CF_4 -Mischungen einen Übergang des Phasentyps vom Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht zum Gas-Gas-Gleichgewicht der 2. Art. Das entspricht einem Übergang des Phasentyps gemäß Abb.E2 nach E3. Es sollte das Phasenverhalten des Systems CF_4 + 2-Methylpropan ermittelt werden, da dieser Übergangstyp besonders interessant für die Phasentheorie und die moderne Theorie der kritischen Erscheinungen (trikritische Phänomene) ist.

Zur Auslegung von Tieftemperaturtrennanlagen, z.B. bei der Rohgasverarbeitung nach einem Kohlevergasungsprozeß, muß das Phasenverhalten von Stickstoffsyste men bekannt sein. In der Erdgasverarbeitung erlangen binäre Gemische von Stickstoff mit leichten Alkanen zunehmend Bedeutung. In drucklosen unterirdischen Erdgasfeldern wird das Gas durch injizierten Stickstoff komprimiert und kann so gefördert werden. Danach muß der Stickstoff wieder von dem weiterzuverarbeitenden Gas getrennt werden. Auch für theoretische Betrachtungen ist Stickstoff sehr interessant, da es sich um ein nahezu kugelförmiges, wenig polarisierbares Molekül handelt.

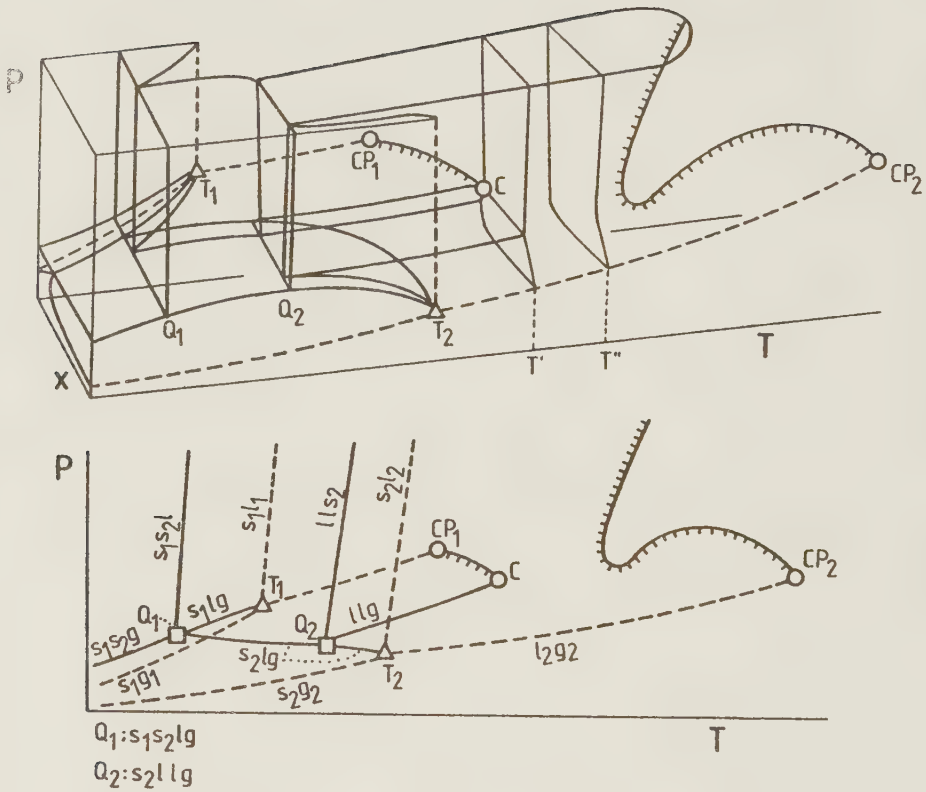


Abb. E3: pTx -Phasendiagramm einer binären Mischung:
 "Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art" und vollständige Nichtmischbarkeit in der festen Phase

Während das System N_2 + Methan (88,89,90,91) lediglich eine nichtunterbrochene kritische Kurve flüssig-gas hat, gab es für das System N_2 + Ethan Hinweise auf eine Nichtmischbarkeit der fluiden Phase (80,76,77). Messungen in einem größeren Druckbereich lagen jedoch nicht vor, so daß eine genaue Aussage zum Phasentyp nicht möglich war. Ziel der Arbeit war es, das Phasenverhalten des Systems N_2 + Ethan zu bestimmen. Weiterhin sollte geklärt werden, ob ein längerkettiges Alkan (hier Pentan) in Kombination mit Stickstoff ein Gas-Gas-Gleichgewicht bildet. In der Literatur (85) sind am System N_2 + Pentan vier isotherme $p(x)$ -Schnitte bis ungefähr 20 MPa beschrieben; der Meßbereich erfaßte dabei keine kritischen Punkte. Weitere Meßergebnisse an Stickstoff-Alkan-Systemen, z.B. N_2 + Propan (94,92,93), N_2 + Butan (97,83,98), N_2 + Hexan (99), N_2 + Heptan (49,100) und N_2 + Hexadecan (103) zeigen einen zum Teil starken Anstieg des kritischen Druckes mit sinkender Temperatur, ausgehend vom kritischen Punkt des Alkans.

2. Meßverfahren

Zur Deutung des Phasenverhaltens von Mischungen benötigt man Informationen über die Zusammensetzung der Phasen bei gegebenen Werten von Druck und Temperatur. An experimentellen Möglichkeiten stehen zwei Meßmethoden im Vordergrund.

2.1. Die synthetische Methode

Bei dieser Methode wird die Meßzelle mit einer Mischung bekannter Zusammensetzung gefüllt: Druck und Temperatur werden zunächst so gewählt, daß eine homogene Mischung entsteht.

Einer der Parameter Druck oder Temperatur wird dann so lange variiert, bis die Bildung einer weiteren Phase visuell beobachtet wird; bei gefärbten Lösungen kann der Übergang vom einphasigen zum zweiphasigen Zustand fotoelektrisch bestimmt werden (1). Durch Messungen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen erhält man eine $p(T)$ -Isoplethe, die einen Schnitt durch den pTx -Raum für $x = \text{const}$ darstellt. Vorteilhaft ist es, bei einem großen Absolutwert der Steigung $\left| \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \right|$ die Temperaturvariation für $p = \text{const}$ durchzuführen und für kleine Werte von $\left| \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_x \right|$ - etwa im Druckbereich der Gas-Flüssig-Gleichgewichte - die Druckvariation bei $T = \text{const}$ zu wählen, da man sich sonst in einem sehr spitzen Winkel auf die Phasengrenze zubewegt. Mit den gemessenen $p(T)$ -Isoplethen lassen sich isotherme $p(x)$ -Schnitte und isobare $T(x)$ -Schnitte konstruieren, welche die Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke deutlich machen.

Vorteile hat dieses Meßprinzip für die Messung der kritischen Kurven dieser Mischungen, da auch bei annähernd kritischer Konzentration die Entmischungstemperaturen deutlich erkannt werden.

Nachteilig ist zu vermerken, daß bei hohen Drücken dieses Prinzip nur auf binäre Mischungen anwendbar ist, da die entstehende zweite Phase in ihrer Zusammensetzung unbekannt bleibt. Besteht die Meßzelle jedoch aus Glas, so kann über eine Volumen-

messung der koexistierenden Phasen die Konzentration aller Komponenten berechnet werden, wenn das Gesamtvolumen der Meßzelle und die Einwaage bekannt sind. Nach dem Phasengesetz von Gibbs stellen sich in koexistierenden Phasen für gegebenen Druck und Temperatur die gleichen Konzentrationsverhältnisse ein, während die Einwaage nur einen Einfluß auf das Mengenverhältnis der Phasen hat. Über Volumenmessungen der Phasen an mindestens zwei Füllungen können die Molenbrüche in beiden Phasen berechnet werden (2). Sind mehrere Phasen sichtbar, muß die Anzahl der Füllungen entsprechend erhöht werden, Meßzellen aus Glas sind jedoch für sehr hohe Drücke nicht geeignet; immerhin gibt es schon Meßzellen für Phasengleichgewichtsmessungen bis zu 10 MPa (3).*)

Da bei der synthetischen Methode die Bruttozusammensetzung für eine Meßreihe konstant bleiben muß, wird eine Trennung des Meßraumes vom druckübertragenden Medium zwingend notwendig. Die Druckübertragung auf die zu untersuchende Mischung kann mit einem Metallbalg oder einem beweglichen Kolben erfolgen. Durch die häufig extremen Temperaturbedingungen in der Meßzelle bietet sich als Lösung für die Druckmessung nur eine Messung bei Raumtemperatur auf der Druckseite des Trennsystems an; der gemessene Druck ist somit nicht mehr identisch mit dem wahren Druck in der Meßzelle.

Ein weiterer Nachteil der synthetischen Methode stellt der relativ hohe Substanzbedarf dar. Für jede zu messende $p(T)$ -Iso-
plethe wird aus den Reinsubstanzen eine neue Mischung herge-

*) Für Kernresonanzuntersuchungen gibt es Glaszellen bis zu einem Druck von 150 MPa (105)

stellt; diese Mischung ist für eine weitere Messung unbrauchbar, es sei denn zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit einer Messung. Das Prinzip der Temperaturvariation führt bei der synthetischen Methode zu einem hohen Kühlmittelverbrauch an flüssigem Stickstoff, da die auf wenige Kelvin über Entmischungstemperatur erwärmte Meßzelle laufend wieder bis zur Entmischung abgekühlt werden muß.

Autoklaven für die synthetische Methode werden u.a. von de Swaan Arons und Diepen (4), Alwani und Schneider (5) beschrieben. Eine zusammenfassende Darstellung über optische Hochdruckmeßzellen wird von Schneider (6,7) und Young (8) gegeben.

2.2. Die analytische Methode

Die Bedingungen für Druck und Temperatur werden so gewählt, daß die zu untersuchende Mischung in zwei koexistierende Phasen zerfällt. Aus den sich im Gleichgewicht befindlichen Phasen entnimmt man eine kleine Probe, die mit einer geeigneten Methode analysiert wird. Die Substanzentnahme aus der Meßzelle führt zu einer Störung des Phasengleichgewichtes; diese Störung kann wirksam unterdrückt werden durch ein relativ großes Autoklavenvolumen bei gleichzeitig sehr kleiner Probenmenge.

Für Mehrkomponentensysteme eignet sich die analytische Methode besser, da die Analyse der Proben sofort die Lage der Konnoden angeben. Die analytische Methode verlangt weiterhin nicht die Trennung von Meßraum und Druckmedium. Zweckmäßig benutzt man eine Komponente der Mischung gleichzeitig als druckübertragendes

Medium; das Fehlen des Trennsystems - Balg oder Kolben - vereinfacht eine genaue Druckmessung.

Schwierigkeiten bereitet die analytische Methode bei Messungen in der Nähe des kritischen Punktes, da die Dichteunterschiede der koexistierenden Phasen bei Annäherung an den kritischen Punkt immer geringer werden und die Phasen sich deshalb nur schlecht trennen.

Neue Meßzellen für die analytische Meßmethode werden u.a. vorgestellt von Streett und Calado (9), Konrad (10), Swaid (11), Legret, Richon und Renon (12) sowie von Kremer (13).

3. Apparatur für synthetische Messungen

3.1. Meßzelle

Für die synthetischen Messungen wurde ein von Oeder und Schneider entwickelter Meßautoklav eingesetzt. Diese Meßzelle ist ausführlich beschrieben von Oeder und Schneider (14,15) und soll hier nur kurz mit ihren für das jeweilige Meßproblem notwendigen Modifizierungen vorgestellt werden.

Den eigentlichen Autoklav bildet ein 130 mm langer Zylinder aus einer Cu-Be-Legierung mit 1,7% Beryllium (F1). Der Außendurchmesser des Zylinders beträgt 70 mm und der Durchmesser der inneren axialen Bohrung 17 mm. Diese Legierung zeigt im Gegensatz zu den meisten Stählen keine Kaltbrüchigkeit, ist nicht ferromagnetisch und besitzt im Vergleich zu Stählen eine ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit ($\text{ca. } 1 \cdot \text{J} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$). Das

bearbeitete Material erreicht nach vierstündiger Aushärtung bei 600 K unter Inertgasatmosphäre sehr hohe Festigkeitswerte.

Die Meßzelle ist am oberen Ende durch einen Bridgmanstempel verschlossen. Als Dichtungsmaterial für tiefe Temperaturen hat sich metallisches Indium bewährt, das auch bei diesen Bedingungen noch plastisches Verhalten zeigt. Drei Deltaringe aus Messing verhindern ein Herausfließen des Indiums bei den hohen Drücken. Da Indium beim Abkühlen infolge seines thermischen Ausdehnungskoeffizienten stärker schrumpft als das Autoklavmaterial, muß mit der oberen Verschraubung über den Druckring für ausreichende Vorspannung gesorgt werden. Am unteren Ende des Bridgmanstempels ist ein unten verschlossener Metallbalg aus Tombak (F2) (Messing mit besonders hohem Kupferanteil) weich angelötet. Gleichzeitig ist die Bodenplatte des Balges mit einem Eisendraht verbunden, damit die Balgposition induktiv erfaßbar wird. Die Kenntnis der Balgposition soll eine Zerstörung des Metallbalges vermeiden helfen.

Im unteren Teil des Autoklaven sind drei radiale Bohrungen im Winkel von 90° zueinander angebracht. In die beiden gegenüberliegenden Bohrungen werden axial durchbohrte Hochdruckblindstopfen eingeschraubt, auf deren planpolierte Stirnfläche mit Zweikomponentenkleber die synthetischen Saphire (F3) geklebt sind. Die freie Fensteröffnung beträgt 5 mm^2 . Die dritte Bohrung wird mit einer 1/4 Zoll Hochdruckkapillare verbunden; die Kapillare ermöglicht sowohl das Evakuieren der Meßzelle als auch das Einfüllen der Komponenten. Durch diese Kapillare führt gleichzeitig ein Stahlmantelthermoelement zur Temperaturmessung der Mischung in die Meßzelle.

Um eine wirkungsvolle Rührung der Mischung zu erzielen, liegt auf dem Boden der Meßzelle ein kleiner Permanentmagnetstab mit versilberter Kupferdrahtspirale, der von außen durch einen rotierenden Magneten bewegt wird.

In die Außenwand des Autoklaven ist eine Nut gefräst zur Aufnahme eines Mantelheizleiters. Der Autoklav steht in einem Messingblock mit acht axialen Bohrungen. Zur Kühlung wird über eine Flügelradpumpe (F4) flüssiger Stickstoff durch diesen Kühlmantel gepumpt, wobei nicht verdampfter Stickstoff wieder in ein 4l-Dewargefäß zurückgeführt wird. Der Kühlmantel wird durch einen Styroporblock von der Umgebung thermisch isoliert.

Abb.1 zeigt die optische Hochdruckmeßzelle mit einigen Details; nicht eingezeichnet ist der Kühlmantel.

Eine schematische Darstellung der Gesamtapparatur zeigt Abb.2.

3.2. Druckerzeugung und Druckmessung

Druckübertragendes Medium ist bis ca. 120 K flüssiges Isopentan; bei tieferen Temperaturen wird Isopentan durch fluiden Stickstoff ersetzt, welcher mit einem Gaskompressor (F5) auf den erforderlichen Druck gebracht wird. Zur Variation des Druckes wird dann vorzugsweise eine Spindelpresse eingesetzt. Die Druckübertragung auf die zu untersuchende Mischung erreicht man mit dem am Bridgmanstempel angelöteten Tombakbalg. Differenzdruckmessungen an diesen Metallbälgen ergeben, durch die Hysterese bedingt, einen Fehler von 0,3 MPa.

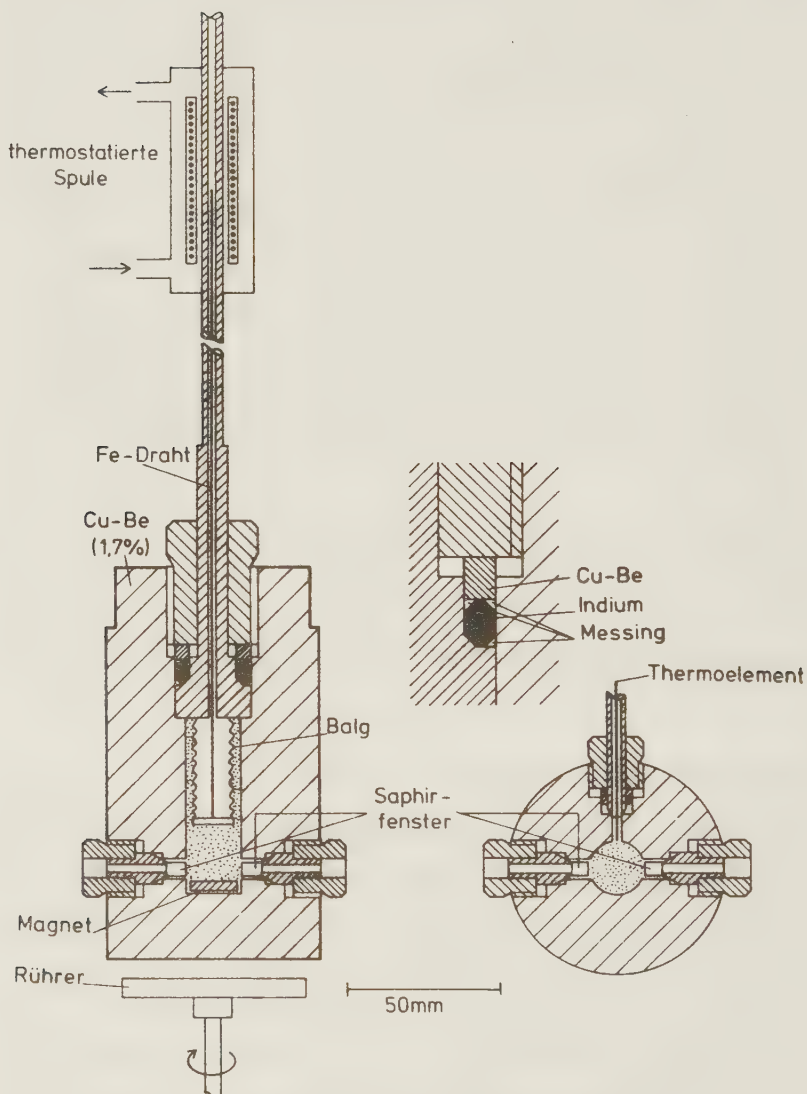


Abb. 1: Optische Hochdruckmeßzelle für synthetische Messungen
bei tiefen Temperaturen (nach Oeder und Schneider (14,15))

Zur orientierenden Druckeinstellung dienen zwei Heise-Bourdon-Manometer (F6) (0 - 400 MPa, 0,5 MPa Einteilung und 0 - 34 MPa, 0,05 MPa Einteilung). Die genaue Druckmessung erfolgt mit einer Druckmeßdose (F7), die nach dem Prinzip des Dehnungsmeßstreifens arbeitet. Die Kalibrierung der Druckmeßdose mit einer Druckwaage liefert den Druck-Spannungs-Verlauf; die Auflösung beträgt dabei 0,9 mV bei einer Druckänderung um 10 MPa ($1 \mu\text{V}$ = maximale Auflösung des verwendeten Digitalmultimeters). Das Ergebnis der Kalibrierung kann mit einem Polynom 2. Grades auf besser als 0,1 MPa wiedergegeben werden; somit ergibt sich ein maximaler Fehler im Druck von 0,3 - 0,4 MPa.

Der restliche Hochdruckteil der Apparatur besteht aus käuflichen Ventilen und Hochdruckkapillaren (F9,F10), die bis 400 MPa einsetzbar sind.

3.3. Temperaturmessung und -regelung

Die Messung der Temperatur erfolgt direkt in der zu untersuchenden Mischung mit einem Chromel-Alumel-Stahlmantelthermoelement; die Vergleichsstelle befindet sich in einem Dewar mit Eiswasser. Durch gute Rührung werden Temperaturgradienten im Autoklavenraum möglichst klein gehalten.

Die Kalibrierung des Thermoelementes erfolgt durch Vergleich mit einem Rosemount Platinwiderstandsthermometer Pt 100 (von der PTB kalibriert); beide Meßfühler enden in einem Aluminiumwürfel von $21 \times 23 \times 23$ cm Kantenlänge, der sich in einer Kälteklimakammer (F11) befindet. Die Kältekammer arbeitet in der Weise, daß der

flüssige Stickstoff als Kühlmedium durch eine Düse in einen sich drehenden Propeller geblasen wird und der Stickstoffdampf dann mit einer Heizung auf beliebige Temperaturen eingestellt werden kann. Die gemessenen Temperaturdifferenzen zwischen der NBS-Tabelle (15) und dem verwendeten Chromel-Alumel-Thermoelement betragen bei 90 K Meßtemperatur ungefähr 2 K. Für den gesamten kalibrierten Temperaturbereich von 90 K bis 292 K lassen sich die erhaltenen Wertepaare - Thermospannung und Temperatur - nur unbefriedigend mit einem Polynom wiedergeben. Dadurch können die Temperaturdifferenzen im Vergleich zur Absoluttemperatur mit einem Polynom 3. Grades gut beschrieben werden (besser als 0,1 K). Bei der Ermittlung der wahren Temperatur entnimmt man zunächst aus der NBS-Tabelle den Wert für die ungefähre Temperatur und korrigiert dann mit dem Ergebnis einer Abweichungsfunktion $\Delta T = f(T)$. Abb.3 zeigt die graphische Darstellung dieser Funktion.

Zusätzlich bietet sich für die Kalibrierung an, die Schmelztemperaturen von reinen flüssigen Alkanen bzw. Tripelpunkte von Reinstgasen direkt in der Meßzelle zu messen. Eine akzeptable Genauigkeit erzielt man jedoch nur bei extrem kleinen Heizraten (Erwärmung der Zelle durch Energieaufnahme aus der Umgebung ohne zusätzliche Heizung), da die Schichtdicke des Kristalls zwischen den Hochdruckfenstern doch erheblich groß ist.

Die Bestimmung der Schmelztemperaturen von Hexan, Pentan und Cyclohexan bestätigen die Ergebnisse der obigen Kalibrierung.

Tabelle 1: Abweichung der gemessenen Thermospannungen von den Werten der NBS-Tabelle

$\frac{U(\text{gem})}{\text{mV}}$	$\frac{T(\text{NBS})}{\text{K}}$	$\frac{T(\text{Pt } 25)}{\text{K}}$	$\frac{\Delta T(\text{calc})}{\text{K}}$	$\frac{T(\text{calc})}{\text{K}}$
-5,517	88,30	90,65	2,28	90,58
-5,019	113,70	115,45	1,65	115,35
-4,632	130,75	132,15	1,26	132,01
-4,350	142,15	143,15	1,03	142,18
-4,092	151,75	152,65	0,84	152,59
-3,523	172,05	172,65	0,54	172,59
-2,898	192,20	192,65	0,34	192,54
-1,884	222,35	222,65	0,20	222,55
-1,178	241,95	242,15	0,18	242,13
0,000	273,15	273,15	0,00	273,15
+0,7314	291,44	291,45	0,01	291,45

$$\Delta T/K = 0,1394 - 0,1010 \left(\frac{U}{\text{mV}} \right) - 0,0814 \left(\frac{U}{\text{mV}} \right)^2 - 0,02416 \left(\frac{U}{\text{mV}} \right)^3$$

$$T_{\text{wahr}} = T(\text{NBS}) + \Delta T$$

Tabelle 2: Vergleich der gemessenen Schmelzpunkte mit Literaturdaten (für Normaldruck)

	$\frac{T^{*1s}}{\text{K}}$	Lit.	T(exp)	$\frac{\Delta T}{\text{K}}$
Hexan	177,828	17	177,40	0,428
	177,802	18		
Pentan	143,43	17	142,47	0,96
	143,42	18		
Cyclohexan	279,694	18	279,69	0,004

wobei gilt $\Delta T = T^{*1s} - T(\text{exp})$

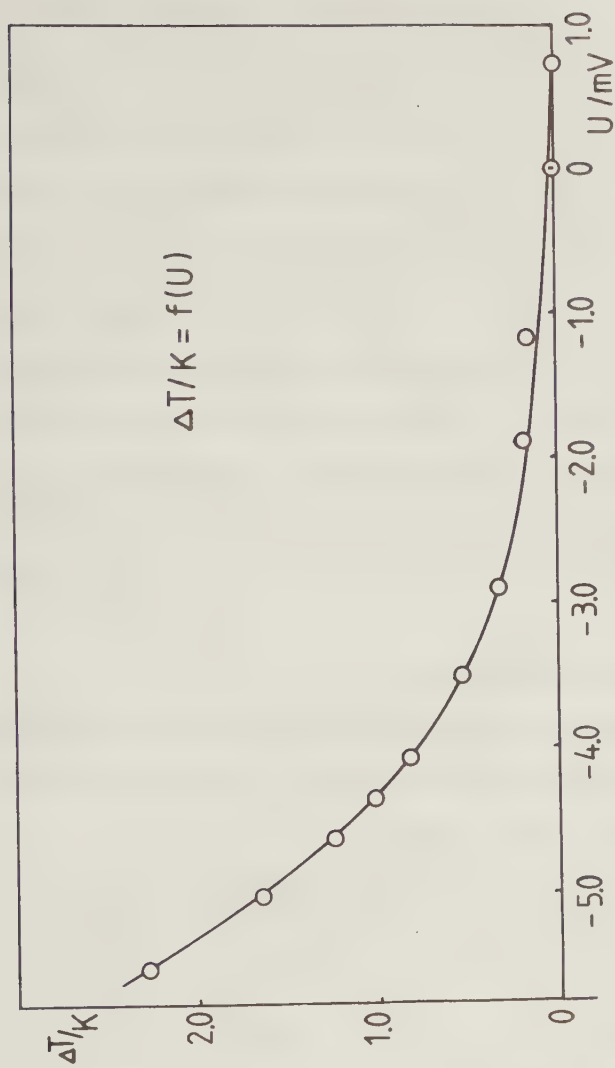


Abb. 3: Abweichung der gemessenen Temperaturen von der NBS-Tabelle für Cr-Al-Thermoelemente

Um die Meßzelle auf tiefe Temperaturen zu bringen, wird flüssiger Stickstoff aus einem 4l-Dewargefäß mit einer Flügelradpumpe durch den Messingkühlzylinder gepumpt und nicht verdampfter Stickstoff wieder dem Dewar zurückgeführt. Zur Temperaturerhöhung bedient man sich eines Mantelheizleiters, der in einer Nut spiralförmig um die Meßzelle angeordnet ist. Da für die Ermittlung der Mischungslücke ohnehin die Methode der Temperaturvariation eingesetzt wird, entfällt hier eine aufwendigere Temperaturregelung. Für die Messung der Gas-Flüssig-Gleichgewichte kommt die Druckvariation zum Einsatz; die Erwärmung der Meßzelle ohne elektrische Heizung geschieht so langsam, daß die Meßtemperatur bei der Bestimmung eines Meßpunktes durch Druckvariation als konstant angesehen werden kann.

3.4. Reinigung der Substanzen

Alle verwendeten Gase wurden von der Firma Messer-Griesheim bezogen. Die Reinheitsgehalte laut Herstellerangabe waren:

Tabelle 3: Reinheit der eingesetzten Gase

Gas	Reinheitsgehalt in Vol%
Stickstoff	99,99
Ethan	99,95
Isobutan	>99,5
Tetrafluormethan (R14)	>99,7

Mit Ausnahme von Stickstoff wurden die Gase in einer Glasapparatur nachgereinigt (Abb.4). Das Gas wurde aus der Gasdruckflasche in das Bürettenrohr der Apparatur einkondensiert. Nach dem

Aufschmelzen der Gase stieg der Dampfdruck in der Glasapparatur langsam auf 0,1 MPa. Dieser Gasraum wurde dann beim gleichzeitigen Einfrieren des verflüssigten Gases mit einer Ölvakuumpumpe abgesaugt. Der Dampfraum über der festen Phase wurde so oft mit einer Vakuumpumpe entfernt, bis sich der Dampfdruck nicht mehr änderte. Auf diese Weise wurden leichtersiedende Verunreinigungen abgetrennt. Das von diesen Verunreinigungen befreite Gas wurde anschließend in eine Cu-Be-Druckflasche von 9 cm^3 Innenvolumen einkondensiert, wobei sich tiefsiedende Bestandteile im Rückstand anreicherten.

Das eingesetzte Pentan der Firma Merck mit einer Reinheit von 99 Vol% wurde an einer Spaltrohrkolonne (F12) bei Normaldruck destilliert; der Gehalt an Pentan nach der Rektifikation betrug 99,9 Vol% (66).

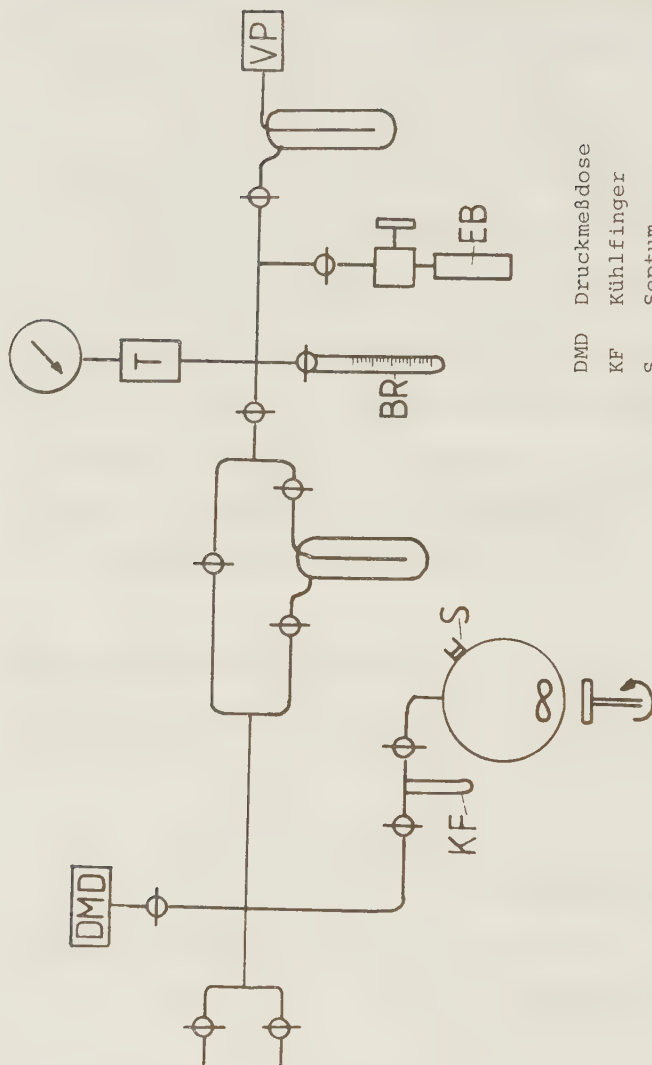
Auch bei den verwendeten Mittelfractionen der Gase konnten gaschromatographisch keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden.

3.5. Analyse der Mischungen

Die Konzentrationsbestimmung gestaltete sich bei den untersuchten Systemen nicht einheitlich.

3.5.1. System Stickstoff + Pentan

Für die Analyse des Gemisches stand noch kein Gaschromatograph zur Verfügung. Deshalb wurde eine gewünschte Menge Pentan in



DMD	Druckmeßdose
KF	Kühlfinger
S	Septum
BR	Bürettenrohr
T	Thermotron
VP	Vakuumpumpe
EB	Einfüllbombe

Abb. 4: Schema der Apparatur zur Reinigung
der Gase und Herstellung der Test-
gemische

eine medizinische Spritze eingewogen und in die evakuierte Meßzelle injiziert. Die Spritze wurde dabei an ein Hochdruckventil geschraubt, wobei die Nadel durch einen durchbohrten Blindstopfen führte und unmittelbar vor der Ventilspindel endete. Die Hochdruckkapillare, über die das Pentan in die Meßzelle gelangte, wurde danach mit komprimiertem Stickstoff gespült. Hier wurden 1/8 Zoll Kapillaren eingesetzt, um das Innenvolumen möglichst klein zu halten. Die Einwaage an Pentan konnte bei wechselnder Gesamtmenge von 1 - 8 Gramm auf 2 mg genau erfolgen.

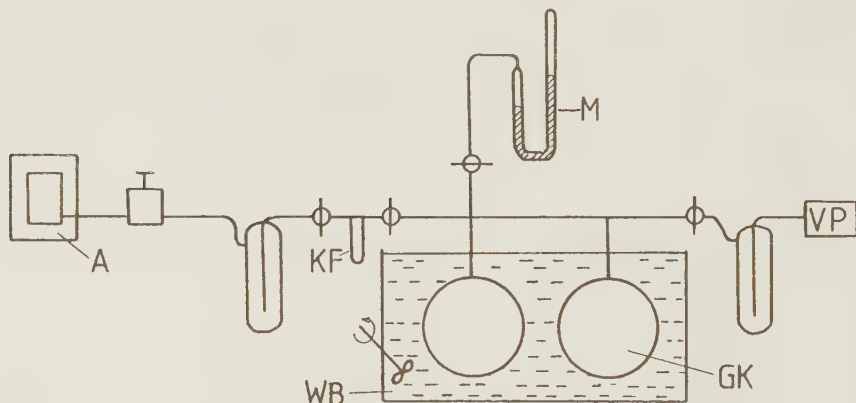
Die Massenbestimmung des Stickstoffs erfolgte nach beendeter Messung. Aus dem erwärmten Autoklaven wurde das Gas über eine 1/8 Zoll Kapillare und eine Kühlfalle - zum Auffangen evtl. verdampften Pentans - in ein evakuiertes und kalibriertes Volumen von 13 l gefüllt.

3.5.2. Kalibrierung der pVT-Apparatur

Die Apparatur besteht aus zwei 6l-Glaskolben, die über eine Glaskapillare miteinander verbunden sind, einer kleinen Kühlfalle, einem Kühlfinger, sowie Anschlüssen zur Vakuumpumpe und zum Quecksilbermanometer (Abb.5). Die Glaskolben werden in einem gerührten Wasserbad auf 300 K temperiert.

Um die bei der Messung eingesetzte Menge an Stickstoff ermitteln zu können, mußte das absolute Volumen der Apparatur bekannt sein. Zur Kalibrierung wurden zwischen 7 g und 14 g Stickstoff oder Argon in eine Cu-Be-Druckflasche eingewogen und das komprimierte Gas in die evakuierte Glasapparatur expandiert. Der resultierende Druck (Größenordnung ca. 400 mm Quecksilbersäule) wurde mit

einem Quecksilbermanometer gemessen und mit einem Kathetometer auf 0,02 mm abgelesen. Da das Volumen abhängig ist vom sich einstellenden Druck, wurde mit dem Querschnitt des Manometerrohres ($1,54 \text{ cm}^2$) und der halben Höhe der Manometereinstellung das Volumen im Manometer berechnet und das Gesamtvolumen der Apparatur auf den Druck $p = 0$ korrigiert. Zur Berechnung der Masse wurde das ideale Gasgesetz mit einer Realgaskorrektur über den Kompressibilitätsfaktor z eingesetzt. Dieser Faktor ist aus Literaturdaten (19) bekannt.



A	Autoklav	WB	Wasserbad
KF	Kühlfinger	GK	Glaskolben
M	Quecksilbermanometer	VP	Vakuumpumpe

Abb. 5: Schema der pVT-Apparatur

Nach Tabelle 4 beträgt das Volumen der Glasapparatur 13123 cm^3 extrapoliert auf den Druck $p = 0$; das Volumen der Kühlfalle addiert sich mit 125 cm^3 hinzu. Zur Überprüfung des Ergebnisses

wurden genau bekannte Mengen an Argon und CF_4 in die Meßzelle einkondensiert und in das nun bekannte Volumen der pVT-Apparatur verdampft. Vergleicht man Einwaage mit Rechnung, so ergaben sich bei einer Einwaage von 9 g Differenzen von maximal 2 mg. Das Volumen der Meßzelle, je nach Balgstellung etwa 10 cm^3 , wurde bei der Berechnung vernachlässigt; bei den vorliegenden Drücken (ca. 0,06 MPa) kann die Gasphase als ideales Gas betrachtet werden.

Gas	Einwaage	Druck mm Hg	Druck MPa	$\frac{V_{p=0}}{\text{cm}^3}$	$\frac{V_{\text{Korr}}}{\text{cm}^3}$	$\frac{V_{p=0}}{\text{cm}^3}$
Stickstoff	7,3752	376,04	0,049916	13154,5	28,96	13125,5
	7,1268	363,36	0,048250	13150,5	27,97	13122,5
	7,2979	404,18	0,053665	13152,4	31,12	13121,3
Argon	13,9120	496,88	0,065990	13161,0	38,26	13122,7
	11,8250	422,62	0,056110	13156,0	32,54	13123,5

Tabelle 4: Volumenkalibrierung der pVT-Apparatur

3.5.3. System CF_4 + Isobutan

Die Analyse der Mischung kann auf einem Gaschromatographen (F13) durchgeführt werden; die Peakflächenverhältnisse berechnet ein angeschlossener Integrator. Zur Bestimmung der Response-Faktoren für die Umrechnung Flächenprozent in Molprozent werden in der Glasapparatur (Abb.4) die beiden gereinigten Gase jeweils in die mittlere Kühlfalle überführt und der Druck mit einer Niederdruckmeßdose Baratron (F14) gemessen (Ablesegenauigkeit des verwendeten Digitalmultimeters 0,0001 V, Ausgangs-

spannung der Meßdose 10 V bei 1000 mm Quecksilbersäule). Mit Hilfe des Kühlfingers am Zweihalsglaskolben gelangen die Gase in den Kolben und werden dort mit einem Rührer vermischt. Die zweite Öffnung des Glaskolbens verschließt ein GC-Septum. Hier besteht die Möglichkeit der Probennahme mittels Spritze.

Für die Messungen der vorliegenden Arbeit wurde an der Glasapparatur die ungefähre Konzentration der gewünschten Mischung aus den Partialdrücken abgeschätzt, die Gase wurden dann in Cu-Be-Druckflaschen eingefüllt und nach Erwärmung der Druckflasche in die gekühlte, evakuierte Meßzelle einkondensiert. Die genaue Konzentrationsbestimmung erfolgte nach der Messung. Die Meßzelle wurde auf Raumtemperatur erwärmt und der Inhalt in einen Glaskolben verdampft. Über ein Septum wurden Proben für die gaschromatographische Analyse entnommen.

3.5.4. System Stickstoff + Ethan

Ethan wurde in der schon beschriebenen Weise an der Glasapparatur nachgereinigt und in die Meßzelle überführt. Dann wurde Stickstoff mit dem Gaskompressor zugeedrückt; auch hier erfolgte die Analyse der Mischung nach der Messung.

Die Mischung strömt aus der erwärmten Meßzelle über eine Metallkapillare zu einem 10-Wegeventil im Gaschromatographen. Dort wird ein kleines Volumen (200 µl) mit der Mischung gefüllt, und nach Umschaltung des Ventils durchströmt Helium als Trägergas dieses Probenvolumen und spült die Mischung zur Trennsäule.

Zur Bestimmung der Response-Faktoren wurden in den Cu-Be-Druckflaschen bekannte Mischungen beider Gase hergestellt und in gleicher Weise über die Probenschleife analysiert. Die Reproduzierbarkeit der Flächenverhältnisse bei der gaschromatographischen Analyse liegt bei 0,3 mol%.

Die Trennbedingungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt. Als Trägermaterial für die 7 m lange Säule hat sich Porapak Q bewährt.

System	Trennbedingungen
CF ₄ + Isobutan	Injektor 323 K
	Detektor (WLD) 453 K
	Durchflußrate 21 ml·min ⁻¹ He
	Säule 6 min isotherm 313 K
	Heizrate 39 K·min ⁻¹
	17 min isotherm 433 K
	Probenmenge 200 µl
Stickstoff + Ethan	Injektor 343 K
	Detektor (WLD) 453 K
	Durchflußrate 25 ml·min ⁻¹ He
	Säule 8 min isotherm 413 K
	Probenmenge Probenschleife 200 µl

Tabelle 5: Trennbedingungen für die gaschromatographische Analyse

3.6. Meßgenauigkeit

Hier soll noch einmal die Genauigkeit der Variablen Druck, Temperatur und Konzentration angegeben werden.

3.6.1. Druckmessung

Bedingt durch die Hysterese des Tombakbalges muß mit einem Fehler von 0,2 - 0,3 MPa gerechnet werden. Der Druck-Spannungs-Verlauf der Druckmeßdose kann mit einem Polynom auf besser als 0,1 MPa berechnet werden; der resultierende Maximalfehler liegt demnach bei $\leq 0,4$ MPa.

3.6.2. Temperaturmessung

Die Abweichungen des verwendeten Chromel-Alumel-Thermoelementes von der NBS-Tabelle betragen bei 90 K immerhin mehr als 2 K. Die Abweichungsfunktion $\Delta T = f(T)$ berechnet die ermittelten Abweichungen auf 0,1 K genau. Es muß bei den Messungen mit einem Fehler von 0,2 K gerechnet werden; dieser Fehler vergrößert sich zu tieferen Temperaturen auf 0,5 K, da die Änderung der Thermospannung bei gegebener Temperaturänderung mit sinkender Absoluttemperatur auch kleiner wird.

3.6.3 Konzentrationsmessung

Die beim System Stickstoff + Pentan benutzte Methode - Pentan auf der Analysenwaage einwiegen und Stickstoffmenge über pVT-Daten bestimmen - hat eine Genauigkeit von 0,2 mol%. Die gas-

chromatographische Analyse bei den beiden anderen Systemen ist mit einem Maximalfehler von 0,3 mol% behaftet.

3.7. Beschreibung einer synthetischen Meßreihe

Die Komponenten werden, wie in Kap.3.4. beschrieben, in die evakuierte, abgekühlte Meßzelle eingefüllt. Der Meßautoklav befindet sich dabei schon fast auf Meßtemperatur, um einen zu großen Druckabfall beim Abkühlen der Mischung zu vermeiden.

Unter ständigem Rühren wird das Gemisch durch Temperaturerhöhung homogenisiert. Mit einer Abkühlrate von $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ wird anschließend die Temperatur abgesenkt, bis die Bildung einer zweiten Phase visuell beobachtet werden kann. Damit ist die Entmischungstemperatur für den eingestellten Druck und die eingefüllte Konzentration annähernd bekannt. Durch Aufheizen des Autoklaven mit dem Mantelheizleiter überführt man den Autoklaveninhalt sofort wieder in den einphasigen Zustand. Dabei kann die im Vergleich zur Meßzelle relativ schlechte Wärmeleitfähigkeit des Messingkühlmantels positiv genutzt werden; denn bei diesem schnellen Aufheizvorgang erwärmt sich der Kühlmantel kaum. Nach der Homogenisierung der Mischung schaltet man die Heizung ab, der kältere Messingzylinder kühlt die Meßzelle wieder sehr langsam ab. Jetzt kann die Entmischungstemperatur mit einer Abkühlrate von höchstens $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ sehr genau gemessen werden. Temperatur und Druck liest man an den Digitalmultimetern beim Auftreten der Entmischung sehr schnell ab. Ausgehend von 200 MPa senkt man den Druck schrittweise um 15 - 20 MPa und

wiederholt das beschriebene Meßverfahren. Man erhält eine $p(T)$ -Isoplethe, die das Druck-Temperatur-Verhalten der Phasengrenze für die Mischung konstanter Zusammensetzung angibt. Ändert man die Zusammensetzung der Mischungen über den gesamten Molenbruchbereich und mißt jeweils die $p(T)$ -Isoplethe, so erhält man Aussagen über Lage und Größe der Mischungslücke.

Bisweilen führt eine negative Steigung der $p(T)$ -Isoplethen zu Schwierigkeiten bei der Messung. Wenn sich die Entmischungstemperaturen bei Druckminderung stark erhöhen, nimmt das Volumen der zu untersuchenden Mischung ebenfalls zu und der Metallbalg erreicht schon nach wenigen Meßpunkten seinen oberen Endpunkt, entsprechend einer starken Stauchung. Um die $p(T)$ -Isoplethe dann auch noch bei kleineren Drücken verfolgen zu können, muß der Autoklaveneinhalt durch Temperaturerhöhung weit ins Einphasengebiet gebracht werden. Der Meßzelle wird dann ein Teil der homogenen Mischung entnommen, dabei erfährt der Metallbalg wieder eine Auslenkung. Danach läßt sich die $p(T)$ -Isoplethe auch zu kleineren Drücken vermessen. Beim System Stickstoff + Pentan mußte während der Messung einer $p(T)$ -Isoplethen mehrfach aus dem Einphasengebiet homogene Mischung entnommen werden, um auch bei kleineren Drücken Meßwerte zu erhalten.

Bei der Messung von Schmelzgleichgewichten werden die Aufheizwerte berücksichtigt, da beim Abkühlen die Schmelze um einige Kelvin unterkühlt.

Nach beendeter Messung werden die untersuchten Mischungen in der schon erwähnten Weise analysiert.

4. Apparatur für analytische Messungen

Im Rahmen der Dissertation wurde eine optische Hochdruckmeßzelle, die nach der analytischen Methode arbeitet, zur Messung von Phasengleichgewichten bei tiefen Temperaturen entwickelt, aufgebaut, getestet und bei ausgewählten Messungen eingesetzt.

4.1. Meßzelle für analytische Messungen und Dichtemessungen

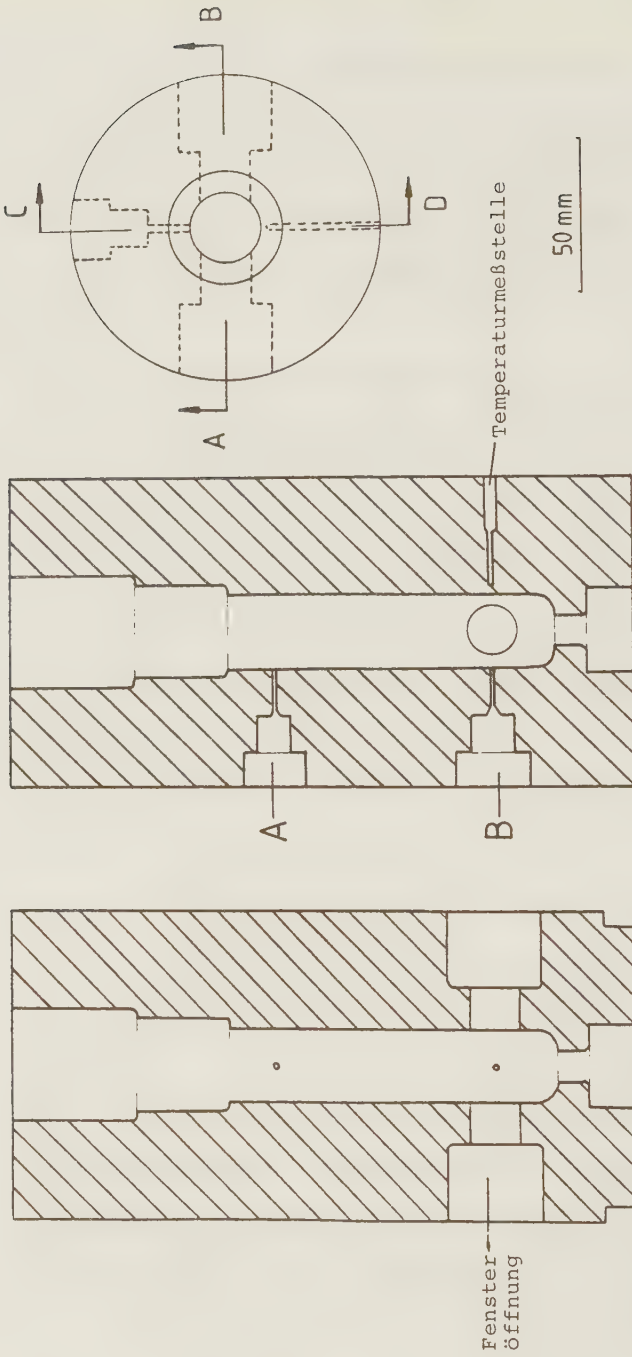
Der Autoklav besteht aus einem 200 mm langen Zylinder aus einer Cu-Be-Legierung mit 2% Beryllium (F1). Der Außendurchmesser der Meßzelle beträgt 100 mm und der Durchmesser der inneren axialen Bohrung 24 mm (Abb.6). Der Autoklav ist für eine Druckbelastung bis zu 300 MPa bei Temperaturen von 373 K bis 80 K ausgelegt, wobei das Innenvolumen 45 cm^3 beträgt. Erst bei Temperaturen oberhalb 473 K verliert das Material seine Festigkeit. Die nachfolgende Tabelle gibt einige mechanische Eigenschaften des verwendeten Materials wieder (20):

Zugfestigkeit σ_B	mind. $1200 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$
Streckgrenze $\sigma_{0,2}$	mind. $1050 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der Cu-Be-Legierung

Weitere Vorteile des Materials sind schon in Kap.3.1. erläutert.

Das Autoklavenmaterial und sämtliche Verschraubungen wurden nach Bearbeitung 4 Stunden bei 600 K unter Inertgasatmosphäre gehärtet. Dabei wurde eine Übervergütung des Materials erreicht, die Maximalhärte sinkt zwar um 10%, aber die plastische Verform-



Schnitt CD

Schnitt AB

Abb. 6: Hochdruckmeßzelle für analytische Messungen

A Probenahme

B Einfüllmöglichkeit und Probenahme

barkeit wird erhöht. Die Überprüfung der Härte nach Vickers ergab einen Wert von $374 \frac{\text{kp}}{\text{mm}^2}$, das entspricht einer Zugfestigkeit von $1271 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-2}$.

Die Saphire haben eine Dicke von 8 mm und einen Durchmesser von 12 mm. An einem Ende der Saphire befindet sich eine 45° Facette, die den lichten Durchmesser auf 8 mm reduziert. Der Saphir wird mit einer schraubbaren Überwurfkappe auf einem durchbohrten Konus fixiert; als Dichtungsmaterial dient eine 0,01 mm starke Teflonscheibe. Die Überwurfkappe muß so stark angezogen werden, daß ein merkliches Fließen des Dichtungsmaterials herbeigeführt wird. Die gesamte Anordnung der Fensterkonstruktion zeigt Abb.7.

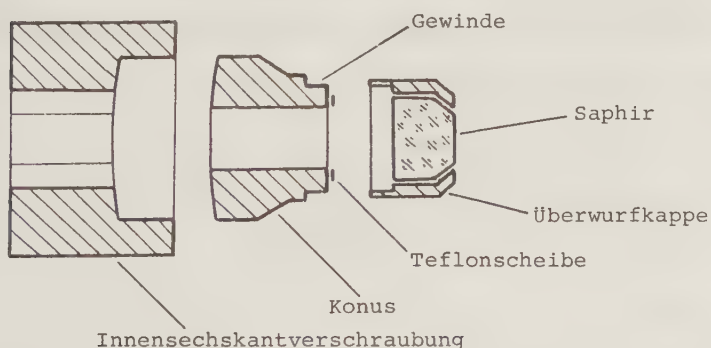


Abb. 7: Fensterkonstruktion

In einer Höhe von 45 mm befinden sich im Autoklaven 3 radiale Bohrungen im Winkel von 90° . Die zwei gegenüberliegenden Öffnungen dienen zur Aufnahme der Saphirfenster.

Der Konus mit Saphir wird mit einem Innensechskant in den Zy-

linder geschraubt (Anzugsmoment 9 kpm). Diese Fensterkonstruktion hat sich sehr gut bewährt; so beobachtete man während des Zeitraumes aller durchgeführten Messungen keine Undichtigkeit, obwohl die Konstruktion abwechselnd mit Hochdruck und Vakuum beansprucht wurde.

An die dritte Bohrung des Autoklaven wird eine 1/4 Zoll Hochdruckkapillare geschraubt. Diese Kapillare ermöglicht das Evakuieren und Füllen der Meßzelle bei synthetischen Messungen und Dichtemessungen, bei denen auf den Einsatz eines Metallbalges nicht verzichtet werden kann. Eine weitere Bohrung von 2 mm Durchmesser zum Anschluß einer 1/16 Zoll Hochdruckkapillare für die Probennahme befindet sich in einer Höhe von 115 mm. Die zweite Kapillare zur Probennahme verläuft durch die 1/4 Zoll Hochdruckkapillare. Sämtliche radialen Verschraubungen enden bündig mit der äußeren Autoklavenwand.

Oben verschließt ein Bridgmanstempel die Meßzelle. Hier wurde das vorteilhafte Dichtungsprinzip der synthetischen Zelle mit Indium als Dichtungsmaterial übernommen.

Die schlanke Form der Meßzelle und das Innenvolumen von 45 cm^3 verlangen eine größere Rührleistung als in der vorgestellten synthetischen Meßzelle. Das Haupteinsatzgebiet der analytischen Methode liegt weit entfernt von der kritischen Kurve; auch bei Anwesenheit von mehreren Phasen muß eine intensive Durchmischung erreicht werden, damit eine schnelle Gleichgewichtseinstellung erfolgen kann. Eine gute Rührwirkung wurde gemäß einer Anordnung nach Abb.8 erreicht; die montierte Fensterkonstruktion ist ebenfalls sichtbar.

Auf einer in der Länge variierbaren, insgesamt 80 mm langen Rührwelle, befinden sich drei Rotorblätter in unterschiedlichen Höhen. Die Rotorblätter sind aus einer dünnen VA-Metallscheibe von 12 mm Durchmesser gefertigt; die Scheibe ist in acht gleich große Sektoren eingeteilt, die bis nahe an den durchbohrten Mittelpunkt eingeschnitten werden. Um eine gute Rührwirkung zu erzielen, sind die Sektoren schräg wie bei einem Turbinenläufer gestellt. Für die Durchmischung sind die vertikalen Strömungen in der Meßzelle verantwortlich; ein annähernd optimales Strömungsprofil bekommt man nur, wenn der Durchmesser des Rührers maximal 50% des Innendurchmessers der Zelle beträgt (21). Am unteren Ende der Rührwelle ist ein durchbohrter Weicheisenstab aufgeschraubt. Daran hängen zwei Permanentmagnete aus Samarium-Cobalt (SmCo_5) mit einer Kantenlänge von je 5 mm (F13a), die lediglich durch Anziehungskräfte gehalten werden. Der Antrieb der Rührwelle erfolgt über eine magnetische Kupplung. Die Welle wird von einer Messinghalterung geführt. Die Halterung ist auf einen dichtenden Konus geschraubt, der vom Boden der Meßzelle noch 5 mm in den Innenraum der Zelle ragt.

Abb.8 zeigt die Meßzelle mit Bridgmanstempel, Fensterhalterungen und Rührer.

Für synthetische Messungen und Dichtebestimmungen muß die Meßzelle umgebaut werden. Die Rührwelle wird auf eine Länge von 35 mm gekürzt, außerdem ersetzt man den Bridgmanstempel durch einen anderen Stempel, an dem ein Edelstahlbalg (F2) weich angelötet ist. Eine Messingplatte verschließt die zweite Öffnung

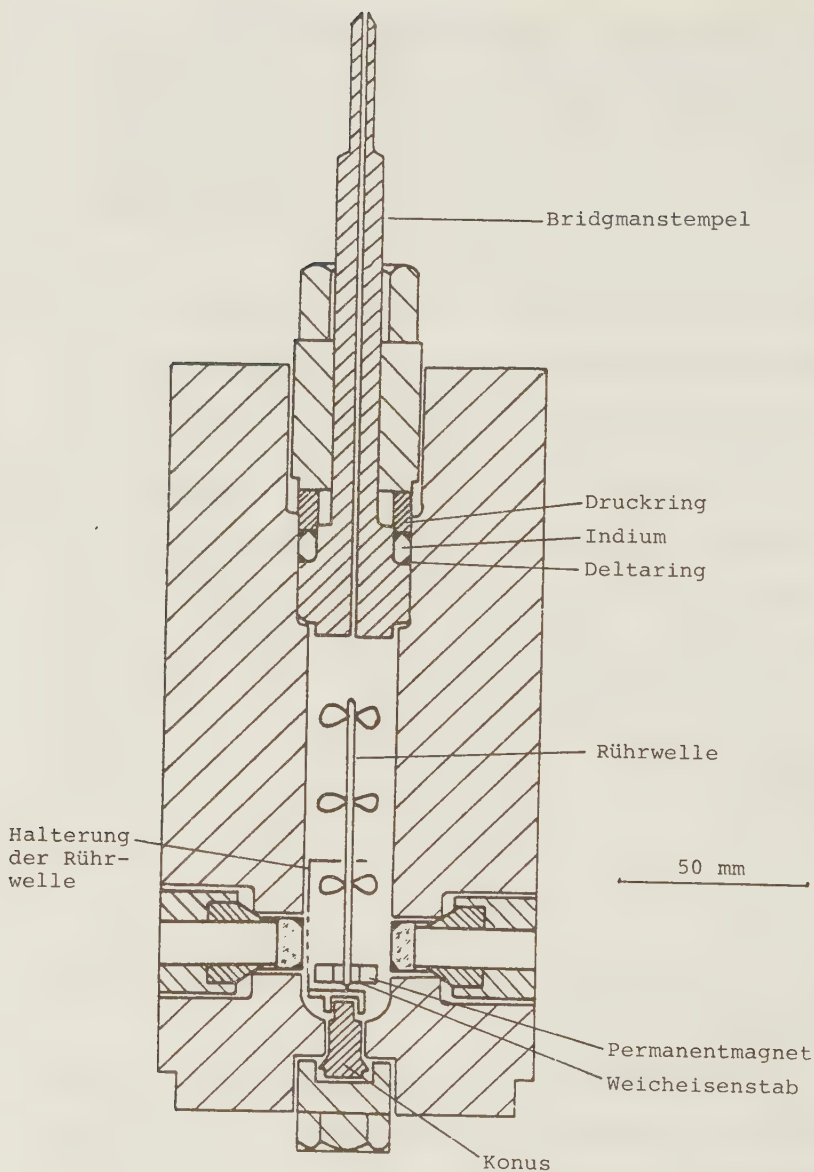


Abb. 8: Meßzelle mit Rührer und montierten Saphiren

des Balges. Gleichzeitig verbindet man diese Platte mit einem Messingstab und VA-Draht, der durch den Bridgmanstempel verläuft und in einer Hochdruckkapillare endet. Da dieses Drahtende mit einem 80 mm langen Weicheisenstab von 2,2 mm Durchmesser verschraubt ist, kann über einen Wegaufnehmer (F15) die Balgposition induktiv erfaßt werden. Der Wegaufnehmer ist dabei auf 298 K temperiert.

In Abb.9 werden diese Veränderungen der Meßzelle sichtbar.

4.2. Druckerzeugung und Druckmessung

Zur Druckerzeugung stehen ein Gaskompressor und eine Spindelpresse zur Verfügung. In analytischen Messungen verwendet man zweckmäßig einen der Mischungspartner gleichzeitig als Druckmedium. Eine 3 m lange 1/8 Zoll Hochdruckkapillare zwischen Hochdruckteil und Meßzelle verhindert dabei, daß merkliche Konzentrationsänderungen in der Zelle durch Diffusion ins Druckmedium auftreten. Außerdem wird nach Einstellung des gewünschten Druckes der restliche Hochdruckteil der Apparatur mit dem Dreiwegeventil V 4 (Abb.13, S.49) abgetrennt. Eine Druckmessung der zu untersuchenden Mischung ist auch nach Abtrennung des Hochdruckteils möglich.

Wie schon in Kap.3.1. beschrieben, wird zur Voreinstellung des Druckes ein Heise-Bourdon-Manometer (0 - 300 MPa, 0,5 MPa Einteilung) und zur genauen Druckmessung eine Druckmeßdose benutzt. Das Fehlen des Trennsystems ermöglicht jetzt eine genauere Druckmessung; zu diesem Zweck wird die Druckmeßdose

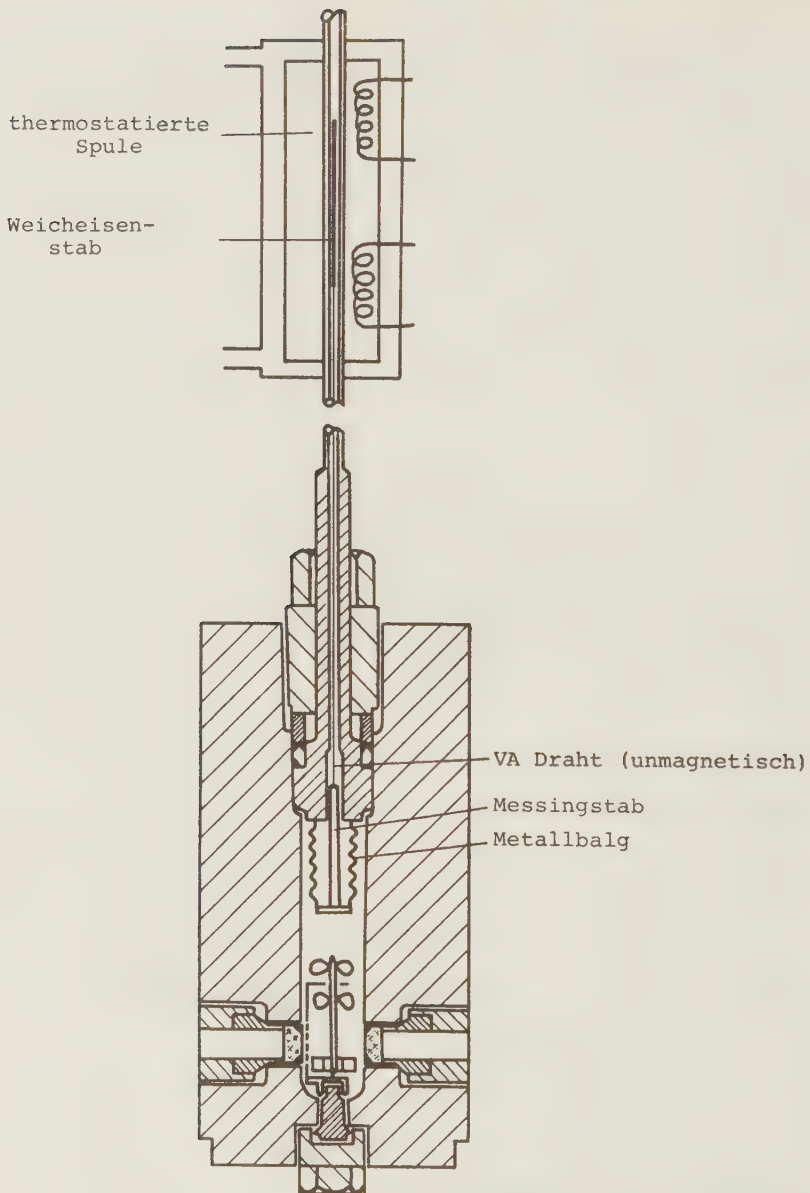


Abb. 9: Meßzelle mit Metallbalg und Wegaufnehmer

auf 298 K temperiert. Der Druck-Spannungs-Verlauf läßt sich für den gesamten Druckbereich auf 0,04 MPa mit einem Polynom 3. Grades beschreiben, die Auflösung des benutzten Digitalmultimeters beträgt 0,011 MPa.

$$p \cdot 10^{-1} / \text{MPa} = 40,809 + 115,3047 \cdot \left(\frac{U}{\text{mV}}\right) + 0,01384 \cdot \left(\frac{U}{\text{mV}}\right)^2 - 0,00225 \cdot \left(\frac{U}{\text{mV}}\right)^3$$

Zur Druckmessung im Bereich 0 - 16 MPa kann ein weiteres Heise-Bourdon-Manometer mit einer Teilung von 0,01 MPa eingesetzt werden. Die gemessenen Drücke werden mit dem Barometerstand korrigiert (0,1 MPa).

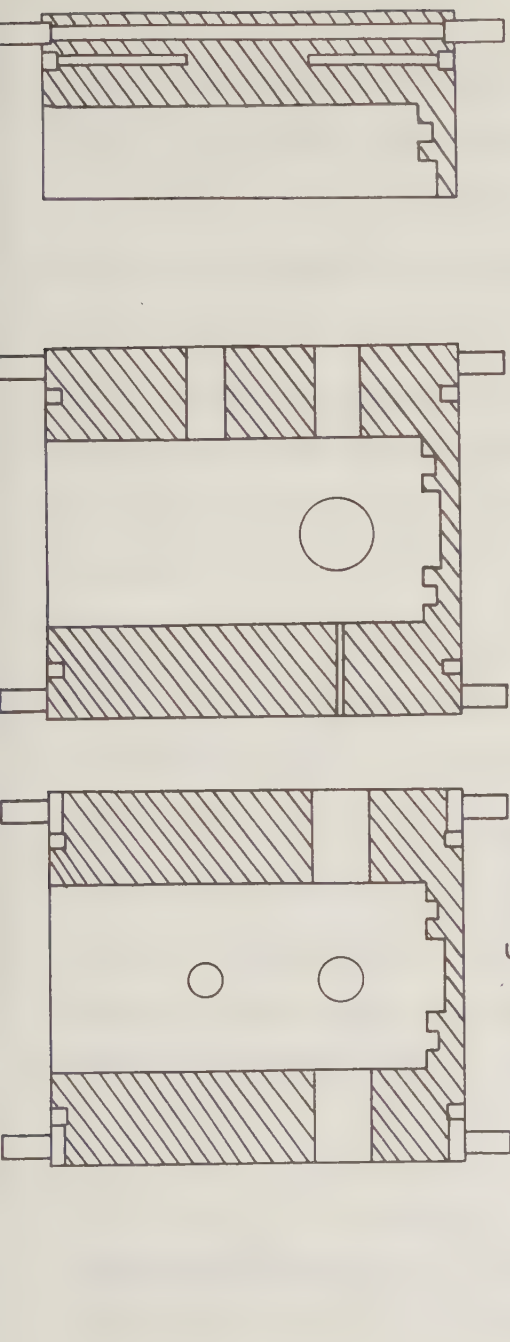
Bei einer Temperatur von 213 K wurde die Hysterese der Edelstahlbälge gemessen, die für den Einsatz bei synthetischen Messungen und Dichtemessungen gedacht sind. Die in Abb.10 dargestellten Meßwerte zeigen die Hysterese in Abhängigkeit von der Balgstellung. Grundsätzlich ist der Druck bei gestauchtem Balg auf der Meßraumseite größer als auf der Druckseite; im gedehnten Zustand hat der Balg das Bestreben sich zusammenzuziehen, daraus folgt ein kleinerer Druck auf der Probenseite. Dieses Verhalten ist unabhängig von der Bewegungsrichtung des Metallbalges. Die Bewegungsrichtung spielt nur eine Rolle für den Absolutbetrag der Druckdifferenz.

4.3. Temperaturmessung und -regelung

Ein Kühl- und Heizmantel aus Aluminium umgibt die Meßzelle (Abb.11). Der Durchmesser des Aluminiumzylinders beträgt 200 mm und die Höhe 220 mm. Mit den Abmessungen des Autoklaven resultieren eine Wandstärke von 50 mm sowie eine Bodenplatte



Abb. 10: Hysteresis der Edelstahlbälge bei 213,15 K



Schnitt EF

Schnitt GH

Schnitt IK

Bohrung für Heizpatrone

Bohrung zur Kühlung

100 mm

Aufsicht

Abb. 11: Kühl- und Heizmantel

von 20 mm. Um die Meßzelle abzukühlen, pumpt man ein Kühlmedium durch 12 axiale Bohrungen des Kühlmantels. Eine Flügelradpumpe fördert aus einem 4l-Dewar flüssigen Stickstoff über ein Verteilungssystem aus verschraubten Kupferrohren durch diese Bohrungen; nicht verdampftes Kühlmedium wird erneut verwendet. Den verdampften Anteil des Stickstoffs füllt eine automatisch arbeitende Niveauregulierung nach, so daß der Stickstoffpegel im Dewar annähernd gleich bleibt. Aufheizen läßt sich die Zelle mit acht im Aluminiumzylinder eingepaßten Heizpatronen (je 160 W bei 220 V). Die Heizpatronen werden so geschaltet, daß eine Heizleistung von insgesamt 320 W zur Verfügung stehen.

Die Einstellung einer konstanten Temperatur für die analytische Meßmethode übernimmt ein Temperaturregler (F16). Als Temperaturgeber dient ein Platinwiderstandsthermometer im Kühlmantel mit einem Widerstand von 100 Ω bei 273,15 K. Das Widerstandsthermometer liegt in einem Zweig einer Wheatstoneschen Brückenschaltung. In einem anderen Zweig der Brücke liegen mehrere Widerstandsdekaden zum Einstellen der Solltemperatur. Ist die Temperatur zu niedrig, wird die Heizung eingeschaltet, deren Leistung stufenlos variiert werden kann. Falls die Solltemperatur niedriger als die aktuelle Temperatur ist, schaltet sich die Flügelradpumpe ein.

Im Temperaturbereich von 298 K bis 190 K steht zusätzlich ein Flüssigkeitskryostat der Bezeichnung Ultra Kryomat K 80 (F16) zur Verfügung. Damit wird der Stickstoffverbrauch reduziert bei gleichzeitiger Verbesserung der Temperatureinstellung.

Methanol wird in einem geschlossenen Kreislauf umgepumpt und kühlt dabei die Meßzelle ab. Ein empfindlicher Niveaufühler überwacht den Kühlmittelstand im Gerät und schaltet dieses bei einer auftretenden Störung, z.B. kleines Leck, sofort ab.

Die thermische Isolierung des Kühlmantels von der Umgebung übernimmt eine 5 cm dicke Schicht von Polyurethanschaum. Der Kühlmantel steht außerdem auf einem 10 cm dicken Styroporblock. Damit das hohe Gewicht des Kühlmantels einschließlich Meßzelle die Styroporisolierung nicht zusammendrückt, sind zur Stützung vier Metallstäbe im Block eingelassen. Die Metallstäbe und der Isolierblock ruhen auf einem 2 cm dicken Holzbrett, das wiederum von einer metallischen Halterung gestützt wird. Auf eine weitere Befestigung, insbesondere Metall-Metall-Verbindungen, wird bewußt verzichtet, um die Wärmeaufnahme aus der Umgebung zu minimieren. Im Bedarfsfall, z.B. zum Öffnen der Meßzelle, kann der Kühlmantel mit acht Schrauben gekontert werden.

Zur Temperaturmessung dient ein Platinwiderstandsthermometer Pt 100 (F17), der Durchmesser beträgt 1,5 mm und die Länge 1,8 mm. Das Widerstandsthermometer ist zum Schutz vor mechanischen Beschädigungen von einer 0,1 mm dicken Metallhülse umgeben. Diese Anordnung befindet sich in einer 4. Bohrung in Höhe der Saphirfenster; die Bohrung endet 5 mm vor der Innenwand der Meßzelle. Sämtliche Luftspalte sind mit Wärmeleitpaste ausgefüllt.

Der Meßstrom des Widerstandsthermometers beträgt 1 mA; um Leitungswiderstände zu kompensieren, wird das Widerstandsthermometer

in Vierleiterschaltung betrieben. Den Spannungsabfall bestimmt man mit einem sechsstelligen Digitalmultimeter, die erreichbare Auflösung beträgt 2,5 mK.

4.3.1. Kalibrierung des Widerstandsthermometers

Die Überprüfung des Widerstandsthermometers erfolgte direkt an der Meßstelle in der Autoklavenwand. Die Meßzelle wurde mit dem Bridgmanstempel ohne Balg verschlossen. Der Stempel wurde mit dem Niederdruckaufnehmer Baratron (F14) verbunden. Danach bestand die Möglichkeit, den temperaturabhängigen Dampfdruck ausgewählter reiner Substanzen zu messen. Da die Dampfdrücke der reinen Alkane sehr genau bekannt sind (17), geben die Dampfdruckabweichungen die Temperaturdifferenz zwischen Ist- und Sollwert an (22). Der Dampfdruck der eingesetzten Alkane Ethan und Isobutan ändert sich bei einer Temperaturänderung von 2 - 3 K schon um rund 100 mm Quecksilbersäule (Absolutdampfdruck 200 - 700 mm Hg, $750,06 \text{ mm Hg} \pm 0,1 \text{ MPa}$). Die benutzte Druckmeßdose erlaubt eine zuverlässige Druckmessung auf 0,1 mm Quecksilbersäule; daraus läßt sich eine Temperaturgenauigkeit von 2 - 3 mK ableiten.

Die Linearität des Ausgangssignals der Druckmeßdose (1,00 V pro 100 mm Quecksilbersäule) wurde durch Vergleich mit einem Quecksilbermanometer kontrolliert. Der Quecksilberstand ließ sich mit einem Kathetometer auf 0,02 mm bestimmen. Anschließend wurde der gemessene Barometerstand auf eine Temperatur von 273,15 K und auf Meereshöhe korrigiert. Die Abweichung der Druckmeßdose von der Linearität berechnete sich mit folgendem Polynom:

$$\Delta p / \text{mm Hg} = -5,94 + 0,017 \cdot \left(\frac{p}{\text{mm Hg}}\right) - 5,0 \cdot 10^{-6} \left(\frac{p}{\text{mm Hg}}\right)^2 - 1,016 \cdot 10^{-8} \left(\frac{p}{\text{mm Hg}}\right)^3$$

wobei gilt

$$p_{\text{wahr}} = p_{\text{gem}} + \Delta p$$

$$750,06 \text{ Torr} \hat{=} 1 \text{ bar} \hat{=} 0,1 \text{ MPa}$$

Im Druckbereich über 100 mm Quecksilbersäule läßt sich die Abweichung auf 0,1 mm wiedergeben.

Grundlage der Kalibrierung waren die Dampfdruckdaten des American Petroleum Institute (17) (siehe Tabelle A1 im Anhang).

Die erhaltenen Meßwerte lassen sich mit einem Polynom $T = f(R)$ darstellen:

$$T/K = 129,031 - 1,37038 \cdot \left(\frac{R}{\Omega}\right) + 0,045608 \cdot \left(\frac{R}{\Omega}\right)^2 - 0,000175848 \cdot \left(\frac{R}{\Omega}\right)^3$$

$\frac{R}{\Omega}$	$\frac{T(\text{exp})}{K}$	$\frac{T(\text{wahr})}{K}$	$\frac{T(\text{calc})}{K}$
100,010	273,175	273,150	273,149
94,048	258,25	258,17	258,173
87,937	243,03	242,53	242,528
83,968	233,18	232,32	232,321
79,944	222,96	222,03	222,015
63,892	183,88	182,69	182,691

Tabelle 7: Abweichung des Widerstandsthermometers von den Daten der IPTS 68

Die Umkehrfunktion $R = f(T)$ benötigt man zur Einstellung gewünschter Temperaturen:

$$R/\Omega = -64,762 + 1,12057 \cdot \left(\frac{T}{K}\right) - 0,0030565 \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^2 + 4,256 \cdot 10^{-6} \cdot \left(\frac{T}{K}\right)^3$$

$\frac{T}{K}$	$\frac{R(exp)}{\Omega}$	$\frac{R(calc)}{\Omega}$
273,15	100,010	100,011
258,17	94,048	94,049
242,53	87,937	87,939
232,32	83,968	83,967
222,03	79,944	79,945
182,69	63,892	63,893

Tabelle 8: Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Temperaturen

Bedingt durch die Regelschwankungen des Flüssigkeitskryostaten beträgt die Temperaturkonstanz 0,02 K im Temperaturbereich 273 K bis 182 K.

Bei Verwendung der Stickstoffregelung schwankt die Temperatur an der Meßstelle um 0,15 K. Diese Schwankungen übertragen sich jedoch nicht vollständig auf die Meßsubstanz, was über die Dampfdruckmessungen bestätigt werden konnte.

4.4. Probennahme und Analyse

Um die Störung des Gleichgewichtes möglichst klein zu halten, müssen die Probenmengen im Vergleich zum Autoklavenvolumen sehr klein gehalten werden. Die Proben entnimmt man über zwei 1/16 Zoll-Hochdruckkapillaren mit 0,1 mm Innenbohrung. Mit den Feindosierventilen (F10) V 8 und V 9 (Abb.13) kann bei hohen Meß-

drücken eine definierte Menge entnommen werden. Auch nach der Entnahme mehrerer Proben liegt der beobachtete Druckabfall unter 0,01 MPa.

Die Substanzprobe gelangt zunächst in ein Probenvolumen von ca. 20 μ l. Solch ein geringes Probenvolumen erhält man durch eine sorgfältige Reduzierung des Totvolumens in den Ventilen und an den Anschlüssen. Dieses Probenvolumen ist durch ein weiteres Hochdruckventil (V 10 bzw. V 11 in Abb.12 und 13) abgesperrt. An diesem Dreiwegeventil läßt sich nur ein Weg verschließen, durch die beiden anderen Ventilöffnungen strömt Helium zum Gaschromatographen. Die Ventile werden mit je 16 W beheizt, um eine vollständige und schnelle Verdampfung zu erzielen, falls die Dreiwegeventile geöffnet werden. Der Heliumgasstrom spült die verdampfte Probe zur Analysensäule. Ein 10-Wegeventil im Gaschromatographen kann den Heliumstrom auch im Gerät direkt zur Säule umleiten. Dann ermöglicht Ventil V 12 (Abb.13) einen Spülvorgang der Probenkapillare und des restlichen Totvolumens. Abb. 12 zeigt die Probennahme schematisch, und in Abb. 13 ist die Gesamtapparatur wiedergegeben.

4.5. Durchführung einer analytischen Messung

Die neue Apparatur wurde mit den synthetisch gewonnenen Meßdaten des Systems CF_4 + Isobutan getestet. Im folgenden wird eine charakteristische Meßreihe beschrieben.

In der Meßzelle befindet sich eine Mischung aus beiden Komponenten, die Bruttokonzentration soll in etwa der kritischen Konzen-

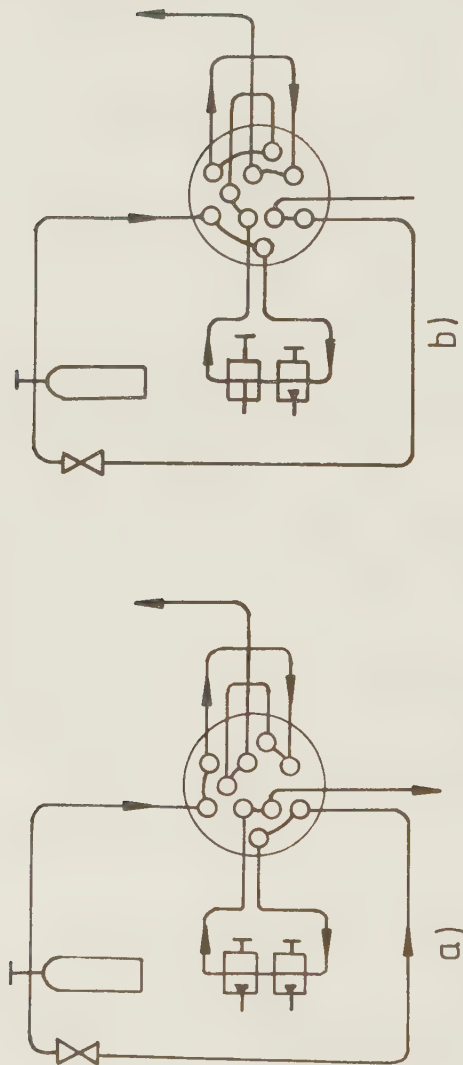
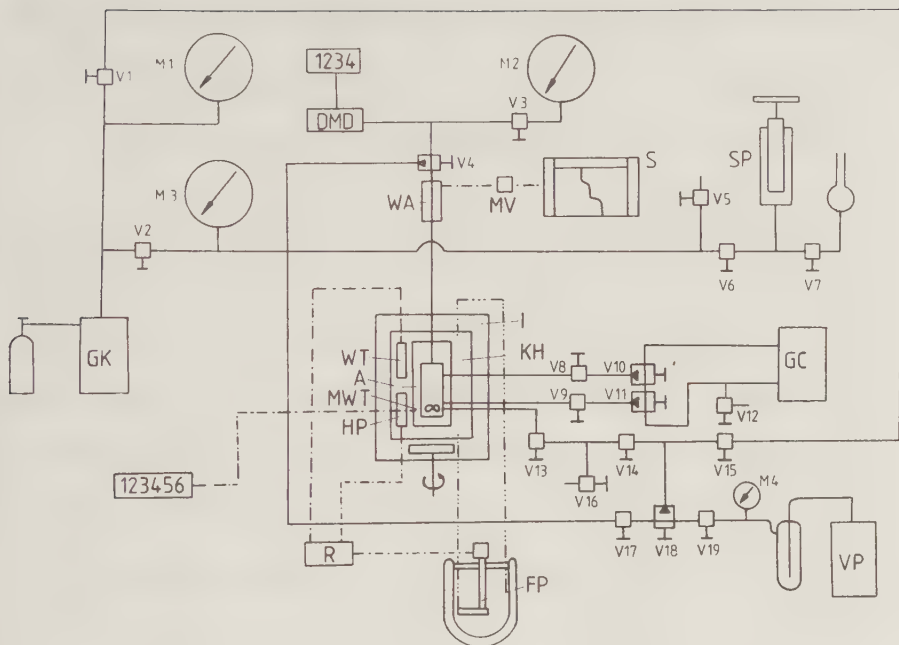


Abb. 12: Probennahme über Hochdruckventile V 10 bzw. V 11

a) Spülvorgang des Analysenweges

b) verdampfte Probe gelangt mit Trägergas zur Säule



A	Autoklav	MWT	Meßwiderstandsthermometer
DMD	Druckmeßdose	MV	Meßverstärker
FP	Flügelradpumpe	R	Regler
GC	Gaschromatograph	S	Schreiber
GK	Gaskompressor	SP	Spindelpresse
HP	Heizpatrone	V ₁₋₁₉	Hochdruckventile
I	Isolierung	VP	Vakuumpumpe
KH	Kühl- und Heizmantel	WA	Wegaufnehmer
M ₁₋₄	Manometer	WT	Widerstandsthermometer

Abb. 13: Schema der Gesamtapparatur

tration entsprechen. Im restlichen Hochdruckteil der Apparatur dient eine der Komponenten, z.B. Isobutan, als druckübertragendes Medium, die Druckvariation erfolgt über die Spindelpresse. Die Meßzelle wird auf Meßtemperatur abgekühlt, und bei isothermer Arbeitsweise kann ein $p(x)$ -Schnitt gemessen werden.

Wenn die gewünschte Meßtemperatur einreguliert ist, kann mit der Spindelpresse der Meßdruck eingestellt werden. Die Bedingungen sind dabei so gewählt, daß in der Meßzelle zwei Phasen gebildet werden. Das Dreiwegeventil V 4 (Abb.13) sperrt danach den restlichen Hochdruckteil der Apparatur ab, die genaue Druckmessung erfolgt über die Druckmeßdose bzw. bis 16 MPa über das Heise-Bourdon-Manometer. Der Rührer ermöglicht eine rasche Gleichgewichtseinstellung der beiden koexistierenden Phasen (etwa 30 min). Nach der Gleichgewichtseinstellung schaltet man den Rührer ab, damit sich die Phasen trennen können. Durch Öffnen der Feindosierventile spült man dann den Probenweg und die Totvolumina. Über Ventil V 12 (Abb.13) wird die entnommene Probe mit Helium aus dem Analysenweg entfernt. Bei diesem gründlichen Spülvorgang fällt der Druck in der Meßzelle um ca. 0,3 MPa. Auf Wunsch korrigiert man mit der Spindelpresse den Druckabfall in der Meßzelle. Das gestörte Phasengleichgewicht stellt man durch intensives Rühren erneut ein. Nachdem das Phasengleichgewicht in der Hochdruckzelle erreicht ist, wird nach Abstellen des Rührers die Trennung der Phasen abgewartet. Die Probennahme zur Analyse läuft in folgender Weise ab: das 10-Wegeventil im GC-Gerät leitet den Heliumgasstrom zunächst direkt zur Säule, das Dreiwegeventil V 10 bzw. V 11 (Abb.12 + 13) ist geöffnet. Nun öffnet man langsam die Feindosierventile V 8 bzw. V 9

(Abb.13), die Komponenten verdampfen in den beheizten Ventilen und strömen über das 10-Wegeventil zu einem Gasblasenzähler. Am Blasenähler erkennt man den Öffnungszustand der Feindosierventile. Das Dreiwegeventil V 10 (oder V 11) kann jetzt geschlossen werden, und das Probenvolumen zwischen V 8 und V 10 (bzw. V 9 und V 11) füllt sich langsam mit der Analysenprobe. Nach ca. 10 Sekunden reicht die Analysenmenge aus und das Feindosierventil V 8 bzw. V 9 wird ebenfalls abgesperrt. Nachdem der Analysenweg zwischen Dreiwegeventil und 10-Wegeventil mit Helium gereinigt ist, schaltet man das 10-Wegeventil um, damit der Heliumgasstrom über die Dreiwegeventile zur Analysensäule gelangt. Nach dem Öffnen der Dreiwegeventile verdampft die Probe ins Helium und strömt mit dem Trägergas zur Säule.

Diese Methode liefert scharfe Signale und somit gut auswertbare Peakflächen. Gleichzeitig schützt diese Anordnung der Hochdruckventile das Analysengerät gegen einen ungewollt hohen Druckanstieg. Aus jeder Phase entnimmt man mindestens drei Proben; die Analyse wird beendet, wenn die Reproduzierbarkeit der Peakflächenverhältnisse besser als $\pm 0,3$ mol% ist. Diesen Wert erhält man auch bei der Bestimmung der Response-Faktoren mit geeigneten Testmischungen.

Die analytische Meßmethode bringt Schwierigkeiten in der Nähe des kritischen Punktes. Durch die annähernd gleichen Dichten erfolgt die Trennung der koexistierenden Phasen nur sehr langsam; selbst kleine Temperatur- und Druckänderungen wirken sich drastisch auf die Zusammensetzung der Gleichgewichtsphasen aus.

4.6. Durchführung einer Dichtemessung

Die vorgestellte Meßzelle kann auch zur Dichtemessung herangezogen werden. Beispielhaft wird die Dichte einer CF_4 +Isobutan-Mischung im Druckbereich 3 MPa - 15 MPa gemessen.

Für die Dichtemessungen benutzt man die Meßzelle in der Option mit Edelstahlbalg und Wegaufnehmer (Abb.9). Um die Dichten der Mischungen berechnen zu können, muß die Einwaage beider Komponenten sowie das Gesamtvolumen der Meßzelle in Abhängigkeit von der Balgposition bekannt sein.

Grundlage der Volumenkalibrierung stellen die bekannten Dichten von Argon (23) dar. Es werden genau bekannte Mengen an Argon in die auf Meßtemperatur gebrachte Zelle eingefüllt und bei der Meßtemperatur die Balgpositionen registriert. Mit den Werten der IUPAC Tabelle für Argon und der Einwaage können bei 213,15 K den Balgpositionen jeweils das zugehörige Gesamtvolumen der Meßzelle zugeordnet werden. Die gemessene Hysterese des Metallbalges wird bei der Auswertung berücksichtigt. Die Volumenkalibrierung erfolgt im Druckbereich der späteren Messungen.

Das Gesamtvolumen der Meßzelle liegt in der Größenordnung von 39 ml. Die Spannung des Wegaufnehmers läßt sich auf 0,1 mV messen. Mit den Argonfüllungen errechnet sich aus einer Spannungsänderung von 1 mV eine Volumenänderung von $1,9685 \text{ mm}^3$, das entspricht einer Genauigkeit der Volumenmessungen von $5 \cdot 10^{-4} \%$. Die Einwaagen an Argon betragen ungefähr 25 g mit einer Genauigkeit von 2 mg.

Die Kalibrierung zeigt eine lineare Abhängigkeit zwischen

Spannungs- und Volumenänderung. Auch nach mehrfacher Kalibrierung ändert der verwendete Edelstahlbalg nicht seine mechanischen Eigenschaften.

Da sich die Position des Wegaufnehmers möglicherweise im Laufe der Zeit verändert, empfiehlt sich vor einer Dichtemessung die wiederholte Kalibrierung des Gesamtvolumens mit Argon. Über die lineare Abhängigkeit zwischen Ausgangsspannung des Wegaufnehmers und Volumenänderung lassen sich die aktuellen Volumina der Meßzelle berechnen.

Zur Überprüfung der Kalibrierung wurden einige Dichten von Argon gemessen und mit den Literaturdaten (23) verglichen; die Abweichungen waren kleiner als 0,1%. Die Volumenkalibrierung der Meßzelle im Druckbereich bis 20 MPa zeigt keine meßbare Volumenzunahme bei Druckerhöhung.

4.7. Meßgenauigkeit

Für die neue Meßzelle ergeben sich folgende Meßgenauigkeiten:

4.7.1. Druckmessung

Die Druckmessung mit der Druckmeßdose ermöglicht bei der analytischen Arbeitsweise eine Genauigkeit von 0,04 MPa, während das verwendete Digitalmultimeter eine Auflösung von 0,011 MPa besitzt. Im Druckbereich bis 16 MPa wird das Heise-Bourdon-Manometer eingesetzt mit einer 0,01 MPa Einteilung, eine weitere Dezimale ist schätzbar.

Für synthetische Messungen und Dichtebestimmungen läßt sich die bekannte Hysterese des Metallbalges berücksichtigen, und somit erhöht sich der Fehler nicht.

4.7.2. Temperaturmessung

Zur Temperaturmessung dient ein Platinwiderstandsthermometer Pt 100, die Auflösung des verwendeten Digitalmultimeters beträgt 2,5 mK.

Benutzt man bei isothermer Arbeitsweise den Flüssigkeitskryostaten, erhält man eine Temperaturkonstanz von 0,02 K. Mit der Stickstoffregelung liegt der mögliche Fehler bei 0,15 K.

4.7.3. Konzentrationsmessung

Die Reproduzierbarkeit der Flächenverhältnisse in der gaschromatographischen Analyse ist besser als 0,3 mol%. Für die Dichtebestimmungen werden die beiden Komponenten in die Meßzelle einkondensiert und die Einfüllmenge über die Differenzwägung der verwendeten Cu-Be-Druckflasche ermittelt. Jede Substanzmenge kann auf 2 mg genau gewogen werden bei einer Gesamteinwaage von 20 - 40 g (d.h. $2 \cdot 10^{-2}$ %). Bei einem Gesamtvolumen der Meßzelle von rund 39 ml läßt sich noch eine Volumenänderung von $0,19 \text{ mm}^3$ sicher messen, das sind $5 \cdot 10^{-4}$ %. In der Praxis ist diese hohe, rechnerisch mögliche Genauigkeit nicht erreicht worden; Testmessungen zeigen eine Reproduzierbarkeit von besser als 0,1%.

5. Meßergebnisse

5.1. Meßprogramm

Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war es, bereits vorliegende Messungen an Tetrafluormethanmischungen zu ergänzen. Da von Jeschke (34) für das System CF_4 + Propan noch ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht vorgefunden und für das System CF_4 + Butan bereits ein Gas-Gas-Gleichgewicht der 2. Art gemessen wurde, sollte das Phasenverhalten von 2-Methylpropan mit CF_4 untersucht werden.

Überprüft man die Literatur nach binären Stickstoffsystemen mit Alkanen, so stellt man fest, daß das Phasenverhalten besonders bei höheren Drücken noch recht lückenhaft ist. Während das System N_2 + CH_4 eine geschlossene kritische Kurve flüssig-gas aufweist (88), gibt es zahlreiche Hinweise auf eine begrenzte Mischbarkeit für das System N_2 + C_2H_6 (80). Das Phasenverhalten dieses Systems sollte deshalb genauer ermittelt werden. Weiterhin wurde am System N_2 + C_5H_{12} experimentell untersucht, ob dieses System - ähnlich wie bei den CF_4 -Mischungen mit höheren Alkanen - ein Phasenverhalten vom Typ des Gas-Gas-Gleichgewichtes der 2. Art aufweist.

Die neue analytische Meßapparatur wurde an den Meßergebnissen des Systems CF_4 + 2-Methylpropan getestet. Im Hochdruckbereich wurden bei 213,15 K bzw. 233,15 K Testmessungen durchgeführt; zusätzlich wurde die Einsatzfähigkeit der Apparatur im Niederdruckbereich überprüft. Für das System CF_4 + 2-Methylpropan konnte bei 213,15 K das Flüssig-Gas-Gleichgewicht gemessen werden.

Mit einer Mischung CF_4 + 2-Methylpropan wurde beispielhaft die Dichte im Druckbereich von 15 MPa abwärts bis an das Koexistenzgebiet flüssig-flüssig (3 MPa) gemessen.

System	Temperaturbereich	Druckbereich
$\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_6$	88 K - 163 K	bis 200 MPa (synth.)
$\text{N}_2 + n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	183 K - 313 K	bis 200 MPa (synth.)
$\text{CF}_4 + i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	181 K - 230 K	bis 200 MPa (synth.)
	233,15 K	120-170 MPa (anal.)
	213,15 K	40-170 MPa (anal.)
	213,15 K	0,5- 3 MPa (anal.)

Tabelle 9: Zusammenstellung des Temperatur- und Druckbereichs der in dieser Arbeit untersuchten binären Systeme

5.2. System N_2 + Ethan

Für das System wurden $p(T)$ -Kurven konstanter Zusammensetzung im gesamten Konzentrationsbereich gemessen. Alle Meßdaten sind in Tabelle A2 im Anhang zusammengestellt. Abb.14 zeigt den Verlauf einiger ausgewählter $p(T)$ -Isoplethen. Die $p(T)$ -Isoplethen verlaufen mit sinkender Temperatur zunächst durch ein leichtes Druckminimum; bei weiterer Temperatursenkung erfolgt ein steiler Anstieg der $p(T)$ -Isoplethen zu hohen Drücken. Für einige Randkonzentrationen konnte nur ein Schmelzgleichgewicht im beobachteten Druck- und Temperaturbereich festgestellt werden (Isoplethe nahezu linear). Die weiteren $p(T)$ -Isoplethen weisen einen charakteristischen Knick auf; hier erfolgt die Verfesti-

gung des Ethans, und für höhere Drücke kann dann nur noch das Schmelzgleichgewicht $N_2 + \text{Ethan}$ beobachtet werden.

Für den Bereich des Fluid-Fluid-Gleichgewichtes konnte kein Temperaturminimum auf den $p(T)$ -Isoplethen gemessen werden. Die Einhüllende solcher $p(T)$ -Isoplethen stellt die binäre kritische Kurve dar. Die kritische Kurve verläuft demnach vom kritischen Punkt des Ethans (4,8798 MPa, 305,43 K) (17) mit sinkender Temperatur nicht zum kritischen Punkt des Stickstoffs (3.3999 MPa, 126,2 K) (19) (siehe auch Tabelle A3), sondern endet bei 176,0 MPa und 105 K auf der Schmelzoberfläche des Systems. Dieser Endpunkt stellt demnach einen kritischen Endpunkt dar, in dem zwei fluide Phasen in Gegenwart von festem Ethan identisch werden.

Aus diesen $p(T)$ -Isoplethen lassen sich nun isobare $T(x)$ -Diagramme bzw. isotherme $p(x)$ -Diagramme konstruieren. Abb.15 zeigt das $T(x)$ -Verhalten für verschiedene konstante Drücke. Bei 200 MPa beobachtet man ausschließlich ein reines Schmelzgleichgewicht mit Eutektikum; die eutektische Zusammensetzung beträgt etwa $x(N_2) = 0,98$. Im mittleren Konzentrationsbereich weist ein nahezu waagerechter Verlauf im $T(x)$ -Diagramm auf die Nähe einer Entmischung hin (24,39), die bei niedrigeren Drücken auch wirklich vorliegt. Bei 150 MPa existiert bereits eine kleine Mischungslücke; die graphische Bestimmung der kritischen Konzentration ergibt eine Zusammensetzung von $x(N_2) = 0,61$. Mit fallendem Druck weitete sich das Fluid-Fluid-Koexistenzgebiet rasch aus, wobei die graphische Bestimmung der kritischen Zusammensetzung bei 15 MPa einen höheren Stickstoffanteil ergibt (ca. $x(N_2) = 0,64$).

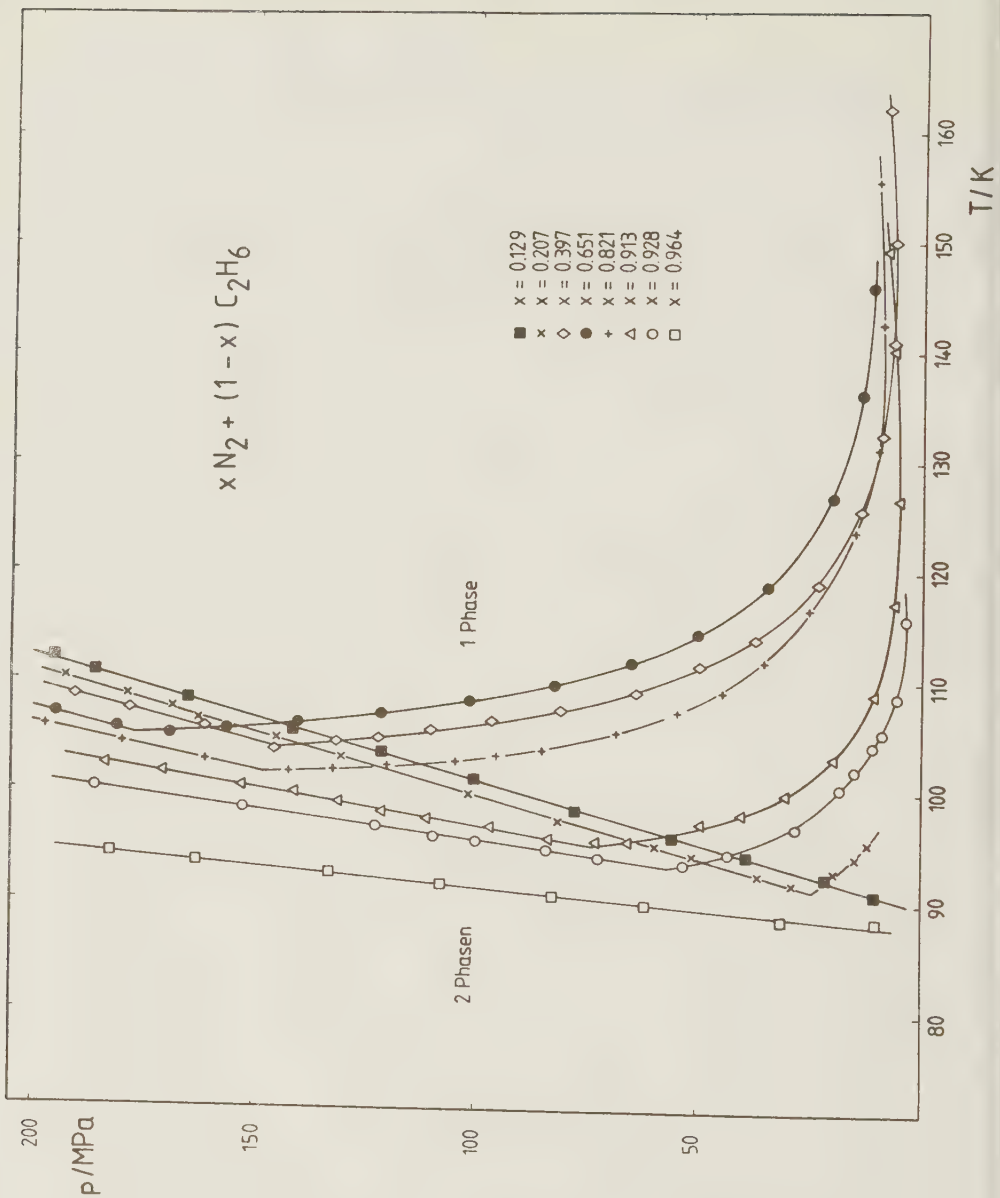


Abb. 14: p(T)-Isoplethen für das System $\text{N}_2 + \text{Ethan}$

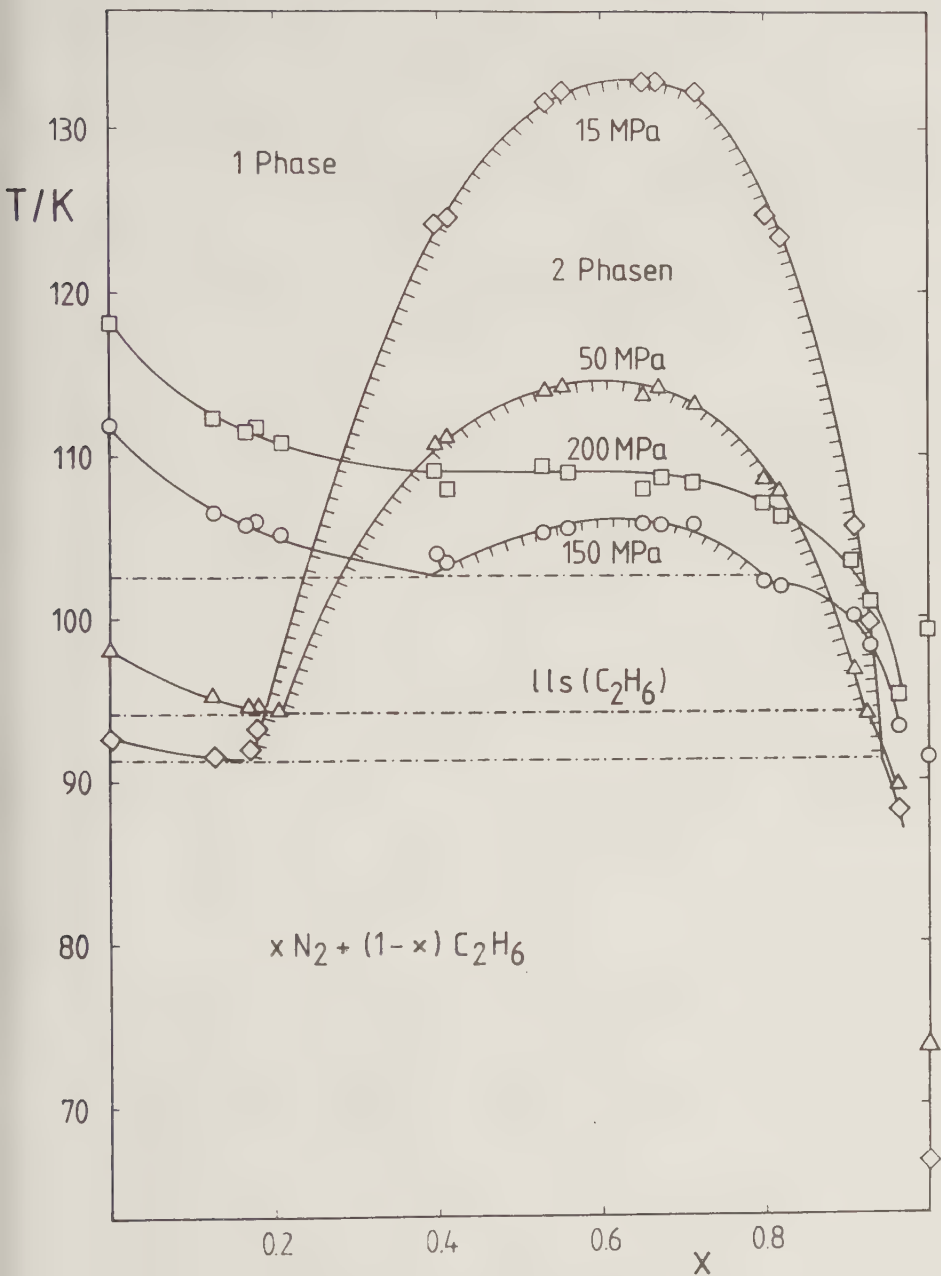


Abb. 15: Isobare $T(x)$ -Diagramme des Systems $\text{N}_2 + \text{Ethan}$

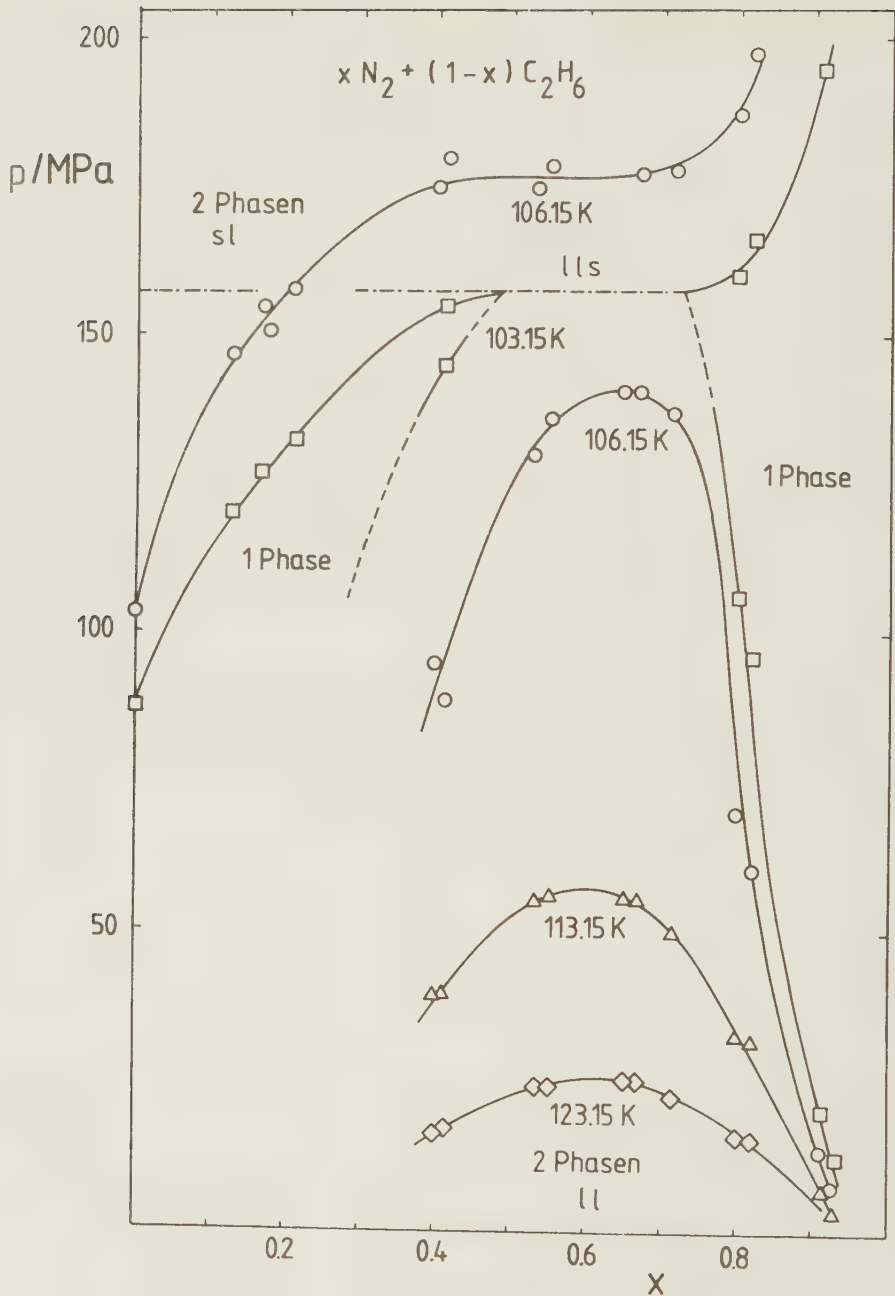


Abb. 16: Isotherme $p(x)$ -Schnitte des Systems $\text{N}_2 + \text{Ethan}$

Die Schmelzpunktdaten der reinen Komponenten wurden mit der Simon-Gleichung berechnet bzw. konnten zum Teil der Literatur entnommen werden (19,40). Für Ethan sind nur Schmelzdruckdaten bis ca. 30 MPa bekannt (41); mit diesen Literaturdaten wurden die Parameter der Simon-Gleichung bestimmt und die Schmelzpunkte für höhere Drücke berechnet. Die Konstanten der Simon-Gleichung für Stickstoff und Ethan können der Tabelle A4 im Anhang entnommen werden.

Tabelle A5 gibt einige experimentelle $p(T)$ -Daten der Dreiphasenlinie an. Abb.16 verdeutlicht die große Temperaturabhängigkeit der Mischungslücke; bei einer Temperaturänderung von 123,15 K auf 106,15 K steigt der zugehörige kritische Druck von 25,8 MPa auf 141 MPa. Gleichzeitig veranschaulicht die Darstellung die Annäherung zwischen Schmelzgleichgewicht und Fluid-Fluid-Gleichgewicht mit sinkender Temperatur.

Tabelle A6 im Anhang gibt einige $p(T)$ -Daten der kritischen Kurve für das untersuchte System $N_2 + C_2H_6$ wieder.

5.3. System $N_2 +$ Pentan

Einige gemessene $p(T)$ -Isoplethen sind in Abb.17 zusammengestellt. Mit sinkender Temperatur verlaufen die Isoplethen zu höheren Drücken, ein Temperaturminimum kann im untersuchten Temperatur- und Druckbereich nicht festgestellt werden. Die gesamten Meßdaten sind im Anhang - Tabelle A7 - aufgeführt. In der Darstellung in Abb.17 fällt auf, daß sich einige $p(T)$ -Isoplethen schneiden; dieses Verhalten resultiert aus einer Verschiebung der kritischen Konzentration bei Druckänderungen.

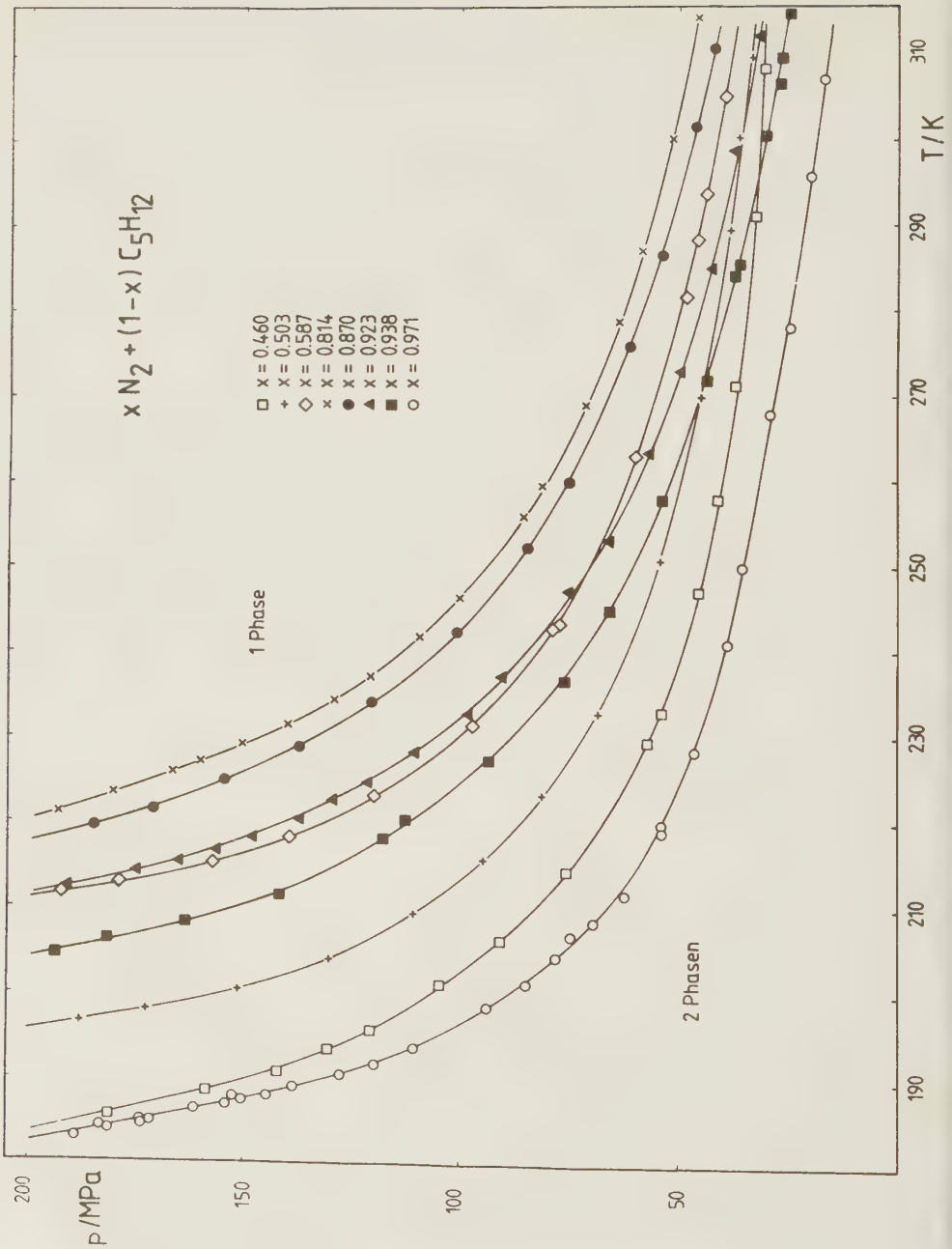


Abb. 17: $p(T)$ -Isoplethen für das System $\text{N}_2 + \text{Pentan}$

Aus den gemessenen $p(T)$ -Entmischungskurven konstanter Zusammensetzung lassen sich wiederum isobare $T(x)$ -Schnitte und isotherme $p(x)$ -Schnitte konstruieren.

Abb.18 zeigt $T(x)$ -Schnitte bei 50 MPa, 100 MPa und 200 MPa. Mit steigenden Drücken verkleinert sich das Fluid-Fluid-Koexistenzgebiet und bekommt eine flache Kuppe; die kritische Zusammensetzung beträgt ca. $x(N_2)=0,81$ Stickstoff und verändert sich nicht - bzw. unmeßbar wenig - im betrachteten Druckbereich von 200 MPa bis 50 MPa.

In Abb.19 wurden aus den $p(T)$ -Isoplethen isotherme $p(x)$ -Schnitte bei 313,2 K, 273,2 K und 223,2 K dargestellt. Deutlich erkennt man für 313,2 K die große Unsymmetrie der Mischungslücke.

Im Druckbereich bis 200 MPa wurde auch die Dreiphasenlinie lgs gemessen (Tabelle A8), die fast identisch mit der Schmelzdruckkurve des reinen Pentans verläuft und sich dieser mit fallendem Druck ständig nähert (Tabelle A4). Extrapoliert man die Hochdruckdaten auf kleine Drücke, so beginnt diese Dreiphasenlinie am Tripelpunkt des reinen Pentans (143,5 K) (46). Dieses Verhalten unterscheidet sich erheblich vom System $N_2 + \text{Ethan}$; hierauf soll in der Diskussion näher eingegangen werden.

Tabelle A9 führt einige $p(T)$ -Daten der kritischen Kurve $N_2 + \text{Pentan}$ an. Für die kritische Kurve kann im beobachteten Druck- und Temperaturbereich kein kritischer Endpunkt - ähnlich dem System $N_2 + \text{Ethan}$ - gefunden werden.

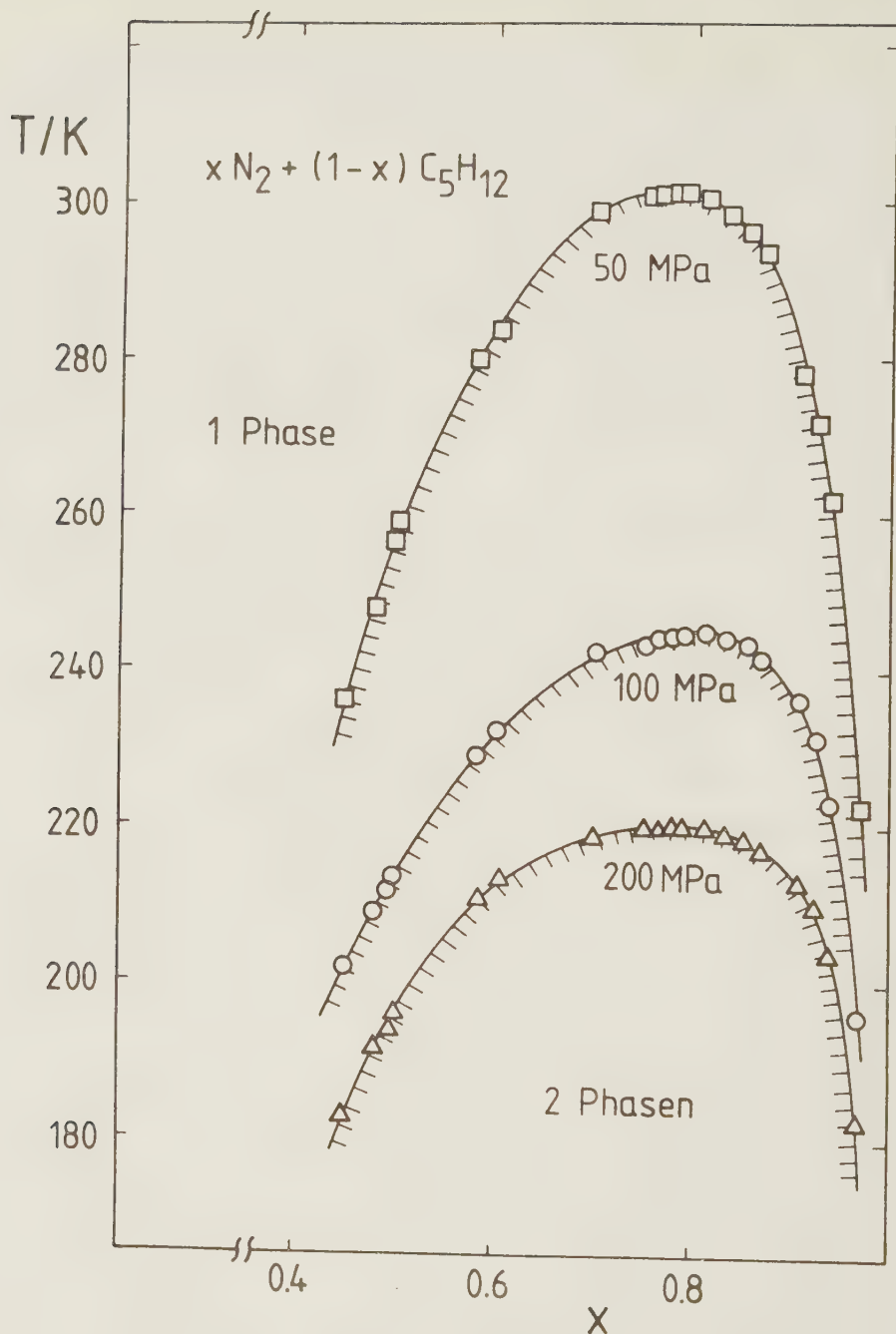


Abb. 18: Isobare $T(x)$ -Diagramme für das System $\text{N}_2 + \text{Pentan}$

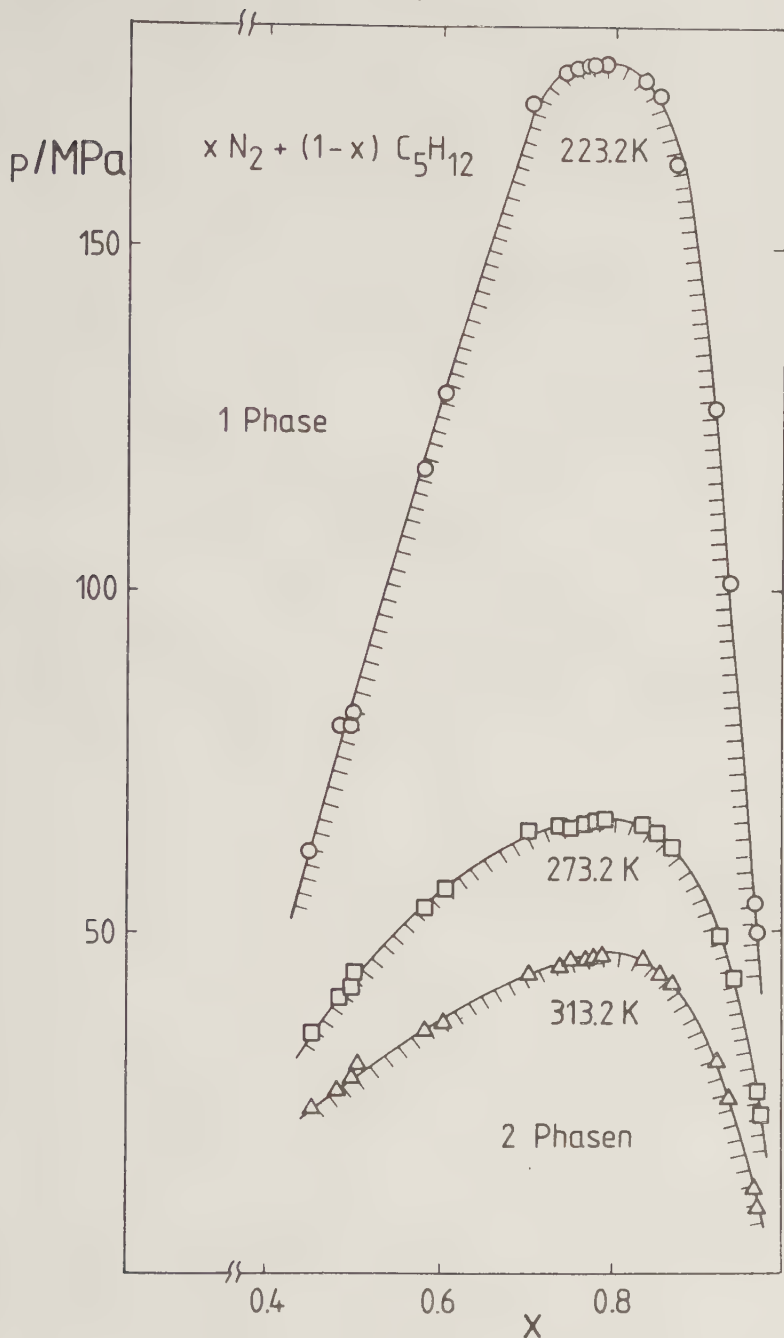


Abb. 19: Isotherme $p(x)$ -Diagramme für das System $\text{N}_2 + \text{Pentan}$

5.4. System CF_4 + 2-Methylpropan (Isobutan)

In Abb.20 sind einige $p(T)$ -Isoplethen für dieses System dargestellt. Zuerst fällt sofort die grundsätzlich andere Form der Linien auf; im Gegensatz zu den Stickstoffsystemen sinken zunächst die Entmischungstemperaturen für eine Mischung konstanter Zusammensetzung mit fallendem Druck, erreichen ein Temperaturminimum und steigen bei weiterer Druckminderung stark an. Für die kritische Kurve dieses Systems - die Einhüllende der $p(T)$ -Isoplethen - liegt dieses Temperaturminimum bei 212 K und einem Druck von 15 MPa; dieses Temperaturminimum befindet sich damit ca. 15 K unter der kritischen Temperatur des reinen CF_4 (227,7 K, 3,743 MPa) (19) (Tabelle A3). Einige $p(T)$ -Isoplethen lassen sich auch zu höheren Temperaturen noch beobachten; die zugehörigen Drücke sind dabei kleiner als der kritische Druck des reinen CF_4 . Die gesamten Meßdaten befinden sich im Anhang in Tabelle A10.

Wenn die kritische Kurve bei einer Flüssig-Flüssig-Entmischung im kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie llg endet, weisen die gemessenen $p(T)$ -Isoplethen im Niederdruckbereich einen scharfen Knick auf. Dieser Knickpunkt verschwindet aber, wenn die kritische Kurve bei kleinen Drücken zu höheren Temperaturen umbiegt. Aus den synthetischen Messungen kann dann nicht eindeutig gefolgert werden, ob das beobachtete Phasenverhalten einem Gas-Gas-Gleichgewicht der 2. Art entspricht oder einer Flüssig-Flüssig-Entmischung mit deutlichem Temperaturminimum. Solch ein Einbiegen der kritischen Kurve ist auch schon an anderen Systemen beobachtet worden, z.B. CF_4 + Propan (34,35) und CO_2 + Undecan (42,43).

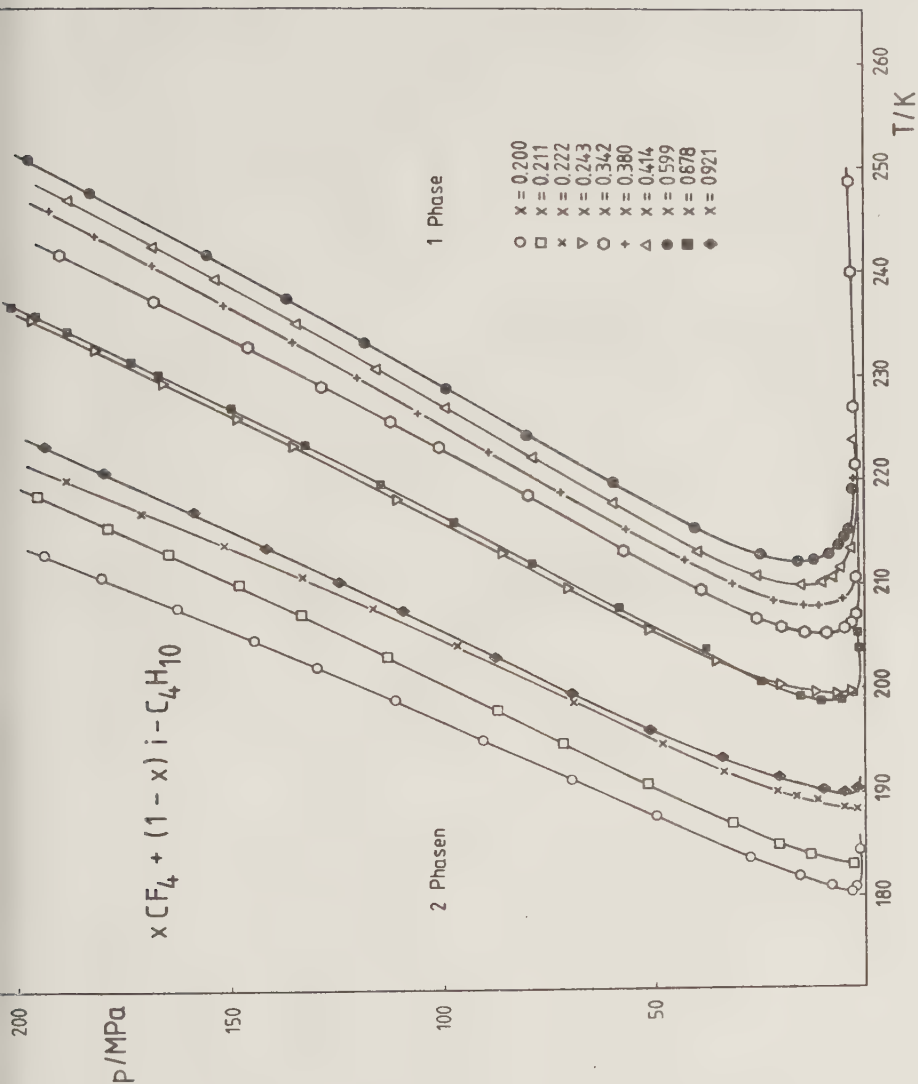


Abb. 20: p(T)-Isoplethen für das System CF_4 + 2-Methylpropan

Abb.21 zeigt isobare $T(x)$ -Schnitte für dieses binäre System. Die Mischungslücke erstreckt sich über einen großen Konzentrationsbereich mit einer sehr flachen Kuppe. Aus der graphischen Auftragung läßt sich eine kritische Zusammensetzung von ca. $x(\text{CF}_4)=0,60$ entnehmen; im Rahmen der Meßgenauigkeit ist die kritische Zusammensetzung unabhängig von Druck und Temperatur.

Die aus den $p(T)$ -Isoplethen konstruierten isothermen $p(x)$ -Diagramme sind in Abb.22 dargestellt. Der isotherme Schnitt bei 213,15 K liegt dabei 1,15 K oberhalb des beobachteten Temperaturminimums in der kritischen Kurve; bei 212 K berühren sich also beide dargestellten Mischungslücken, und für noch tiefere Temperaturen verbinden sich beide bei 213,15 K noch getrennten Mischungslücken zu einem großen Flüssig-Flüssig-Koexistenzgebiet, das bei kleinen Drücken auf der Dreiphasenfläche llg endet.

In Tabelle A11 im Anhang sind einige $p(T)$ -Daten der kritischen Kurve zusammengestellt.

5.5. Meßergebnisse an der analytischen Apparatur für das System CF_4 + 2-Methylpropan

Die in Kapitel 4 vorgestellte, neue Meßapparatur wurde am System CF_4 + 2-Methylpropan getestet. In der schon beschriebenen Weise wurden aus den koexistierenden Phasen kleine Substanzproben entnommen und gaschromatographisch analysiert.

Abb.23 zeigt in einem $p(x)$ -Diagramm die analytischen Meßergebnisse bei 223,15 K und 213,15 K. Zum Vergleich sind die Meßergeb-

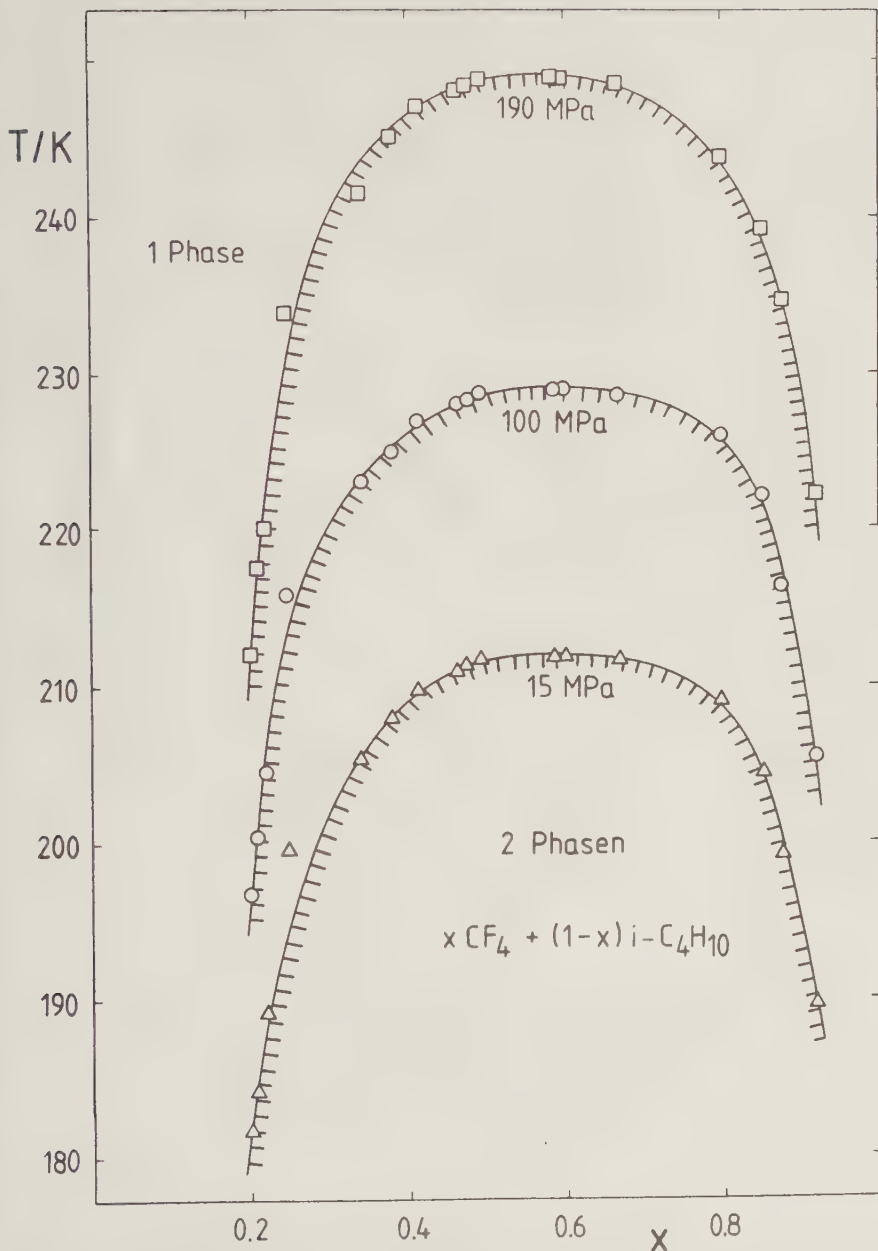


Abb. 21: Isobare $T(x)$ -Diagramme für das System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$

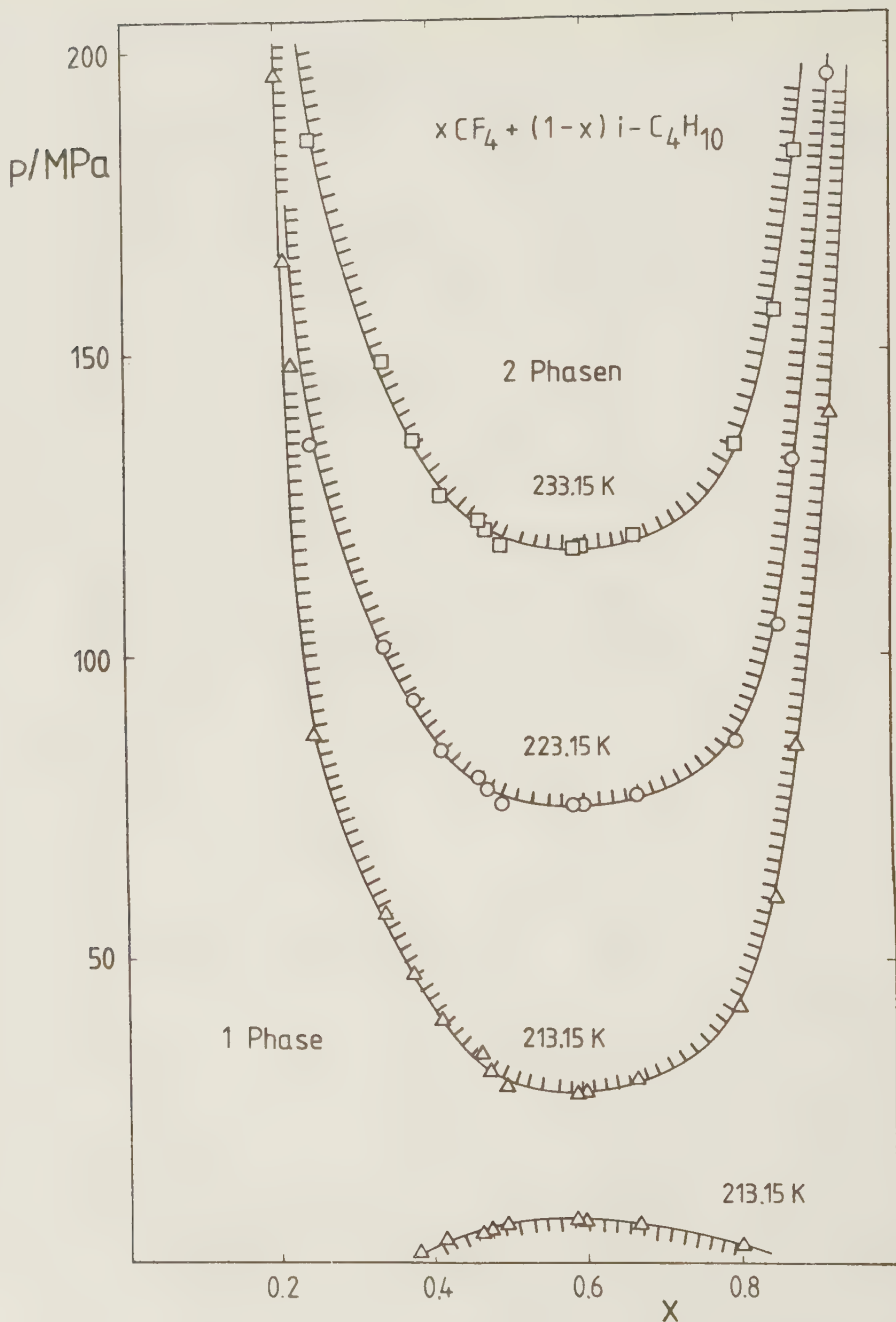


Abb. 22: Isotherme $p(x)$ -Diagramme für das System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$

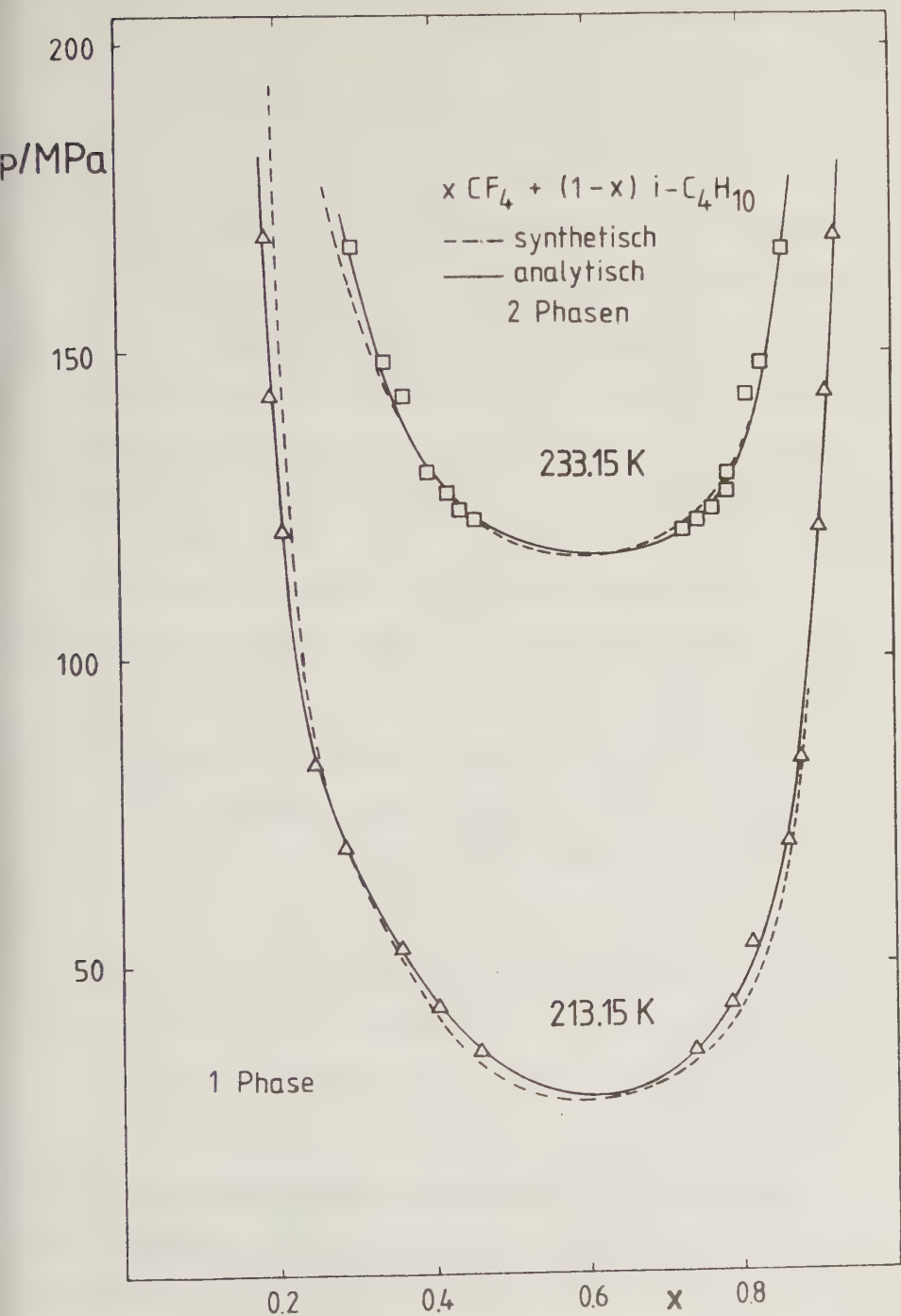


Abb. 23: Vergleich der synthetischen und analytischen Meßergebnisse

nisse der synthetischen Messungen ebenfalls eingezeichnet. Sehr kleine Abweichungen gibt es beim Vergleich der Randkonzentrationen mit geringem CF_4 -Anteil. Berücksichtigt man aber die hohe Temperatur- bzw. Druckabhängigkeit der Isoplethen für die Randkonzentrationen, z.B. bewirkt eine Konzentrationsänderung von $x = 0,01$ für die gleiche Temperatur eine Druckänderung von ca. 20 MPa, so muß die Übereinstimmung der Messungen als gelungen gelten. Schwierigkeiten bereitet die analytische Meßmethode - wie schon beschrieben - für den Bereich der kritischen Zusammensetzungen. Im Fall des $p(x)$ -Diagramms für 233,15 K konnte die Messung bis auf 3,5 MPa an den kritischen Punkt erfolgen.

Für den Druckbereich des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes konnte die Apparatur ebenfalls erfolgreich eingesetzt werden. Abb.24 zeigt den bekannten Fall, wenn ein Flüssig-Flüssig-Koexistenzgebiet an das Gas-Flüssig-Gleichgewicht grenzt. Die Dreiphasenfläche llg existiert für die betrachtete Temperatur bei einem Druck von 2,08 MPa; die beiden flüssigen Phasen enthalten $x(\text{CF}_4) = 0,468$ bzw. $x(\text{CF}_4) = 0,772$, die Gasphase besteht aus $x(\text{CF}_4) = 0,984$.

In Abb.24 sind ebenfalls Meßdaten der synthetischen Messungen angegeben; die Abweichungen der synthetischen Messungen resultieren aus einer relativ großen Druckhysterese der Tombakbälge (abgeschätzt $\pm 0,4$ MPa), wobei, wie in Kapitel 4.2. für die Edelstahlbälge experimentell überprüft, die Seite des höheren Druckes von der Balgauslenkung abhängt. Das könnte evtl. bedeuten, daß die synthetischen Messungen bei den kleinen Drücken (Abb.24) um 0,4 MPa zu hoch, das Maximum der Mischungslücke hingegen um 0,4 MPa zu niedrig ist. Diese unbefriedigende Wiedergabe

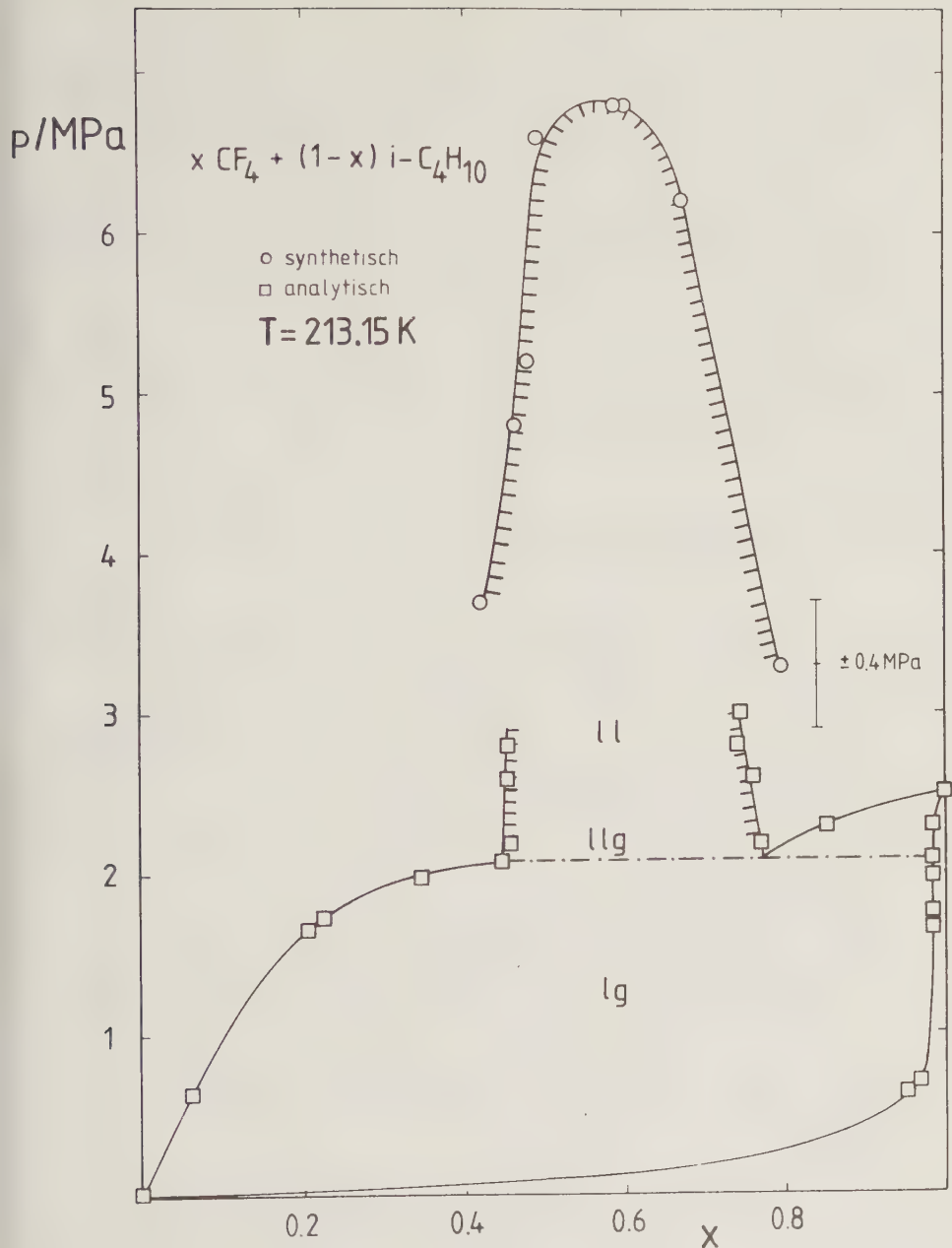


Abb. 24: Gas-Flüssig-Gleichgewicht des Systems $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ bei 213,15 K

des Phasenverhaltens kann besonders bei synthetischen Messungen im Niederdruckbereich auftreten, wo die Druckhysterese des Trennsystems große Fehler liefert. Die analytische Meßmethode hat in diesem Druckbereich deutliche Vorteile, entsprechende Meßergebnisse mit der synthetischen Meßzelle (Kapitel 3.) wären undenkbar.

Tabelle A12 im Anhang enthält die Meßdaten der analytischen Messungen für das System CF_4 + 2-Methylpropan.

5.6. Dichtemessung einer binären Mischung von CF_4 + 2-Methylpropan mit $x(\text{CF}_4) = 0,743$

Wie in Kapitel 4.6. beschrieben, eignet sich die neue Apparatur auch für Dichtemessungen unter Druck. Bei 213,15 K wurde für eine binäre Mischung, bestehend aus $x(\text{CF}_4) = 0,743$ und $x(\text{i-C}_4\text{H}_{10}) = 0,257$, das spezifische Volumen von 15 MPa abwärts gemessen, bis bei 3 MPa das Flüssig-Flüssig-Koexistenzgebiet erreicht war. Die Meßergebnisse sind in Abb.25 graphisch wiedergegeben. Die offenen Kreise (Abb.25) liegen im Einphasengebiet; bei 3 MPa wurde dann die Entmischung beobachtet. Eine Zusammenstellung der Meßdaten befindet sich in Tabelle A13 im Anhang.

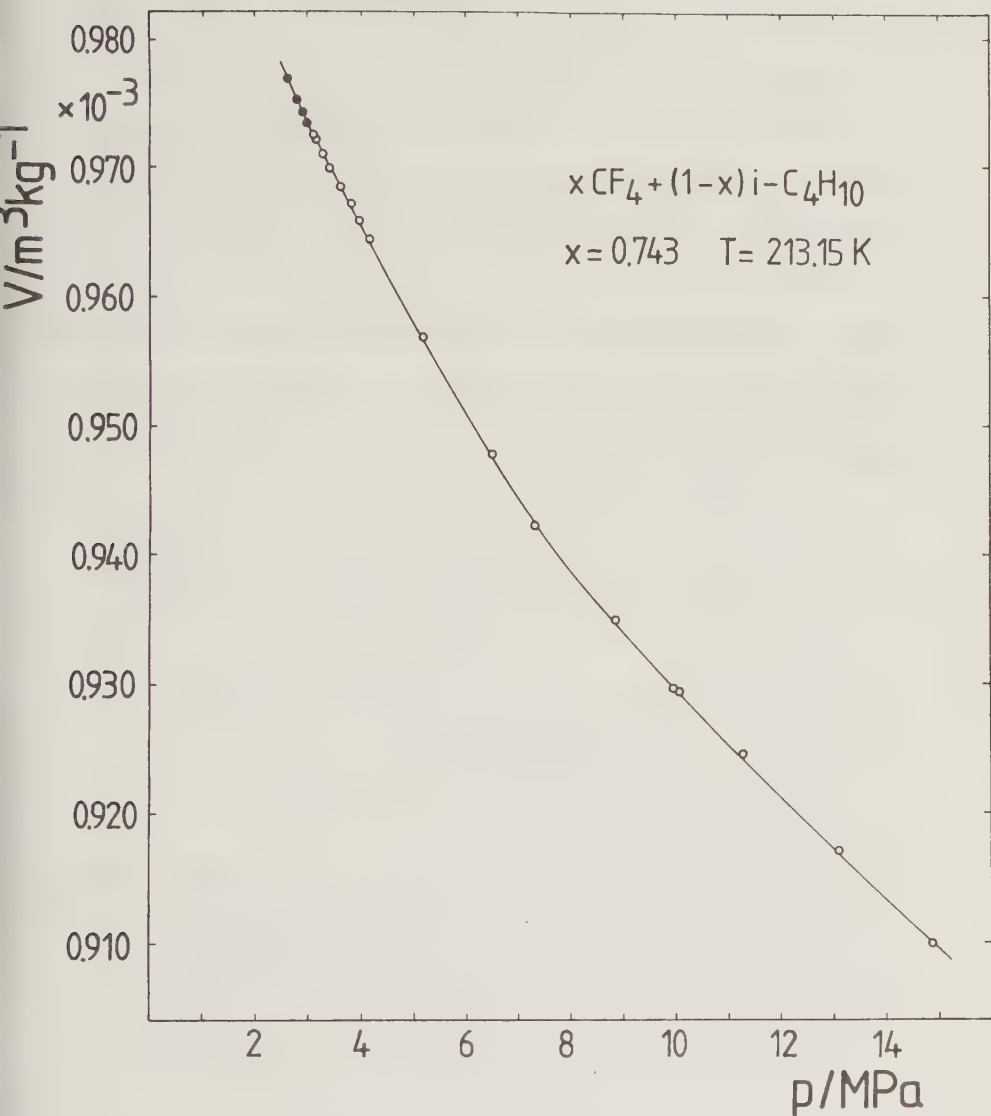


Abb. 25: Spezifische Volumina einer Mischung $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ mit $x(\text{CF}_4) = 0,743$

6. Diskussion

Die erhaltenen Meßergebnisse sollen mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und der Deiters-Zustandsgleichung beschrieben werden; für die Berechnung benötigt man Aussagen über Stabilitätskriterien und Bedingungen für kritische Erscheinungen fluider Zweistoffsysteme.

Nach einer Methode von Kohler und Neckel wird aus der Mischungslücke beschränkt mischbarer Systeme die Änderung der Exzeß-Gibbsenergie mit der Zusammensetzung berechnet und mit Ergebnissen des Porter-Ansatzes verglichen.

6.1. Stabilitätskriterien und Bedingungen für kritische Erscheinungen fluider Zweistoffsysteme

Für eine Phase unveränderlicher Zusammensetzung gibt es nur zwei unabhängige Stabilitätsbedingungen

$$C_V > 0 \qquad \kappa_T > 0 \qquad 6.-1$$

Die beiden Bedingungen besagen, daß sowohl die Wärmekapazität C_V (thermische Stabilität) und die isotherme Kompressibilität κ_T (mechanische Stabilität) stets positiv sind. Die Stabilitätsbedingungen geben daher die Bedingungen an, damit eine einzelne Phase stabil gegenüber der Bildung von benachbarten Phasen ist.

In binären Phasen kann sich eine benachbarte Phase von der ursprünglichen Phase auch hinsichtlich der Zusammensetzung unterscheiden. Damit eine Phase stabil ist gegenüber den Zerfall in

zwei Phasen, muß die Beziehung

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{T,p} > 0 \quad 6.-2$$

erfüllt sein; das ist die zusätzliche Stabilitätsbedingung für binäre Phasen. Die Stabilitätsbedingung 6.-2 besagt, daß die $G_m(x)$ -Kurve im gesamten Konzentrationsbereich mit positiver Krümmung zur Konzentrationsachse verlaufen muß, damit eine binäre Phase stabil ist in bezug auf den Zerfall in benachbarte Phasen. Existiert in einem bestimmten Konzentrationsbereich eine Mischungslücke, so verläuft die $G_m(x)$ -Kurve durch zwei Wendepunkte, und obige Bedingung ist nicht mehr über den gesamten Konzentrationsbereich erfüllt. Für die Stabilitätsgrenze wird obige Bedingung 6.-2 zu Null. In Abb.26 sind die Verhältnisse schematisch dargestellt.

Die Wendepunkte B und C in Abb.26 entsprechen der Stabilitätsgrenze (Spinodale), während die Koordinaten der Doppeltangente an die Punkte A und D die koexistierenden Phasen (Konnodale) angeben. Bei der kritischen Temperatur T_c werden die Wendepunkte ($p = \text{const}$) der $G_m(x)$ -Kurve identisch und die Bedingungen für den kritischen Punkt einer binären Mischung lauten dann:

$$\left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{p,T} = 0 \quad \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x^3} \right)_{p,T} = 0 \quad \left(\frac{\partial^4 G_m}{\partial x^4} \right)_{p,T} > 0 \quad 6.-3$$

Die vierte Ableitung verlangt die positive Krümmung der $G_m(x)$ -Kurve bezüglich der Konzentrationsachse. Verschwindet auch die vierte Ableitung, so muß der erst nicht verschwindende Differentialquotient nach dem Molenbruch gerader Ordnung sein.

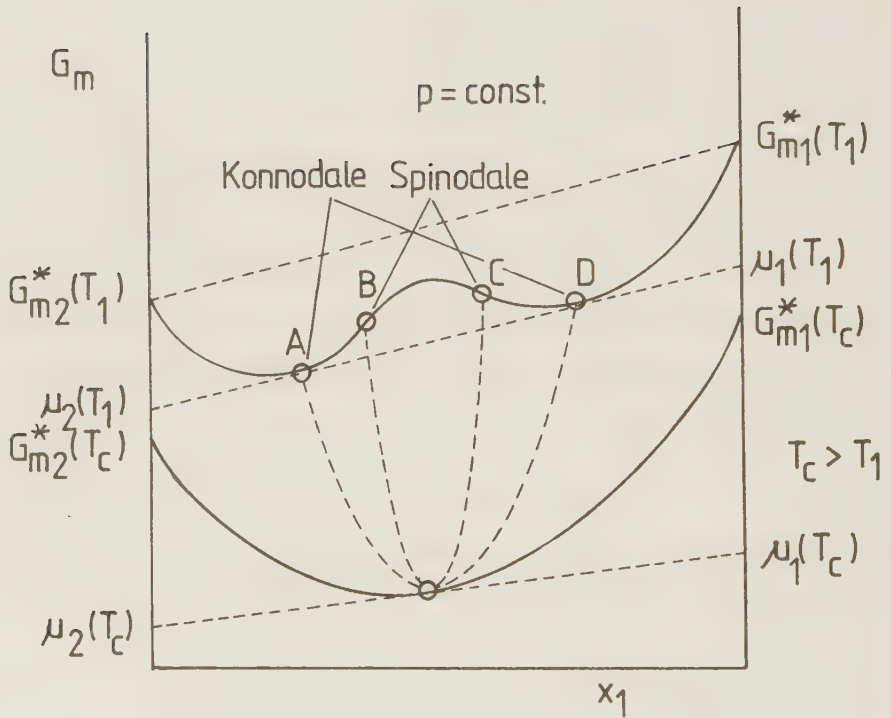


Abb. 26: Entmischung im binären System (schematisch)

Die thermodynamische Behandlung der kritischen Phänomene mit der $G_m(x)$ -Darstellung setzt mechanische Stabilität im kritischen Punkt voraus:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V_m} \right)_{T,x} < 0$$

6.-4

Normalerweise erreichen reale Zweikomponentensysteme die Grenze der Diffusionsstabilität, bevor sie mechanisch instabil werden; eine Ausnahme bildet die kritische Azeotropie (108). Es ist für

die Berechnungen von Phasengleichgewichten erforderlich, die notwendigen Bedingungen für die Existenz eines kritischen Punktes mittels der Helmholtz-Energie auszudrücken (44,45), da man eine differenzierbare Funktion braucht. Die Bedingungen lauten

$$A_{VV}A_{xx} - A_{Vx}^2 = 0 \quad 6.-5$$

$$A_{xxx}A_{VV}^2 - 3A_{Vxx}A_{Vx}A_{VV} + 3A_{VVx}A_{Vx}^2 - A_{VVV}A_{xx}A_{Vx} = 0 \quad 6.-6$$

Die Indizes bedeuten partielle Differentiale der molaren Helmholtz-Energie A_m nach dem Volumen bzw. der Konzentration. Die Berechnung einer weiteren Ableitung ist sehr aufwendig und nicht immer möglich (44). Eine ausführliche Betrachtung der Stabilitätsbedingungen findet sich z.B. bei Haase (106).

6.2. Zustandsgleichungen

Zur Berechnung von Phasengleichgewichten können Zustandsgleichungen eingesetzt werden. Diese Zustandsgleichungen lassen sich in theoretische, empirische und halbempirische Gleichungen einteilen (50).

Eine volltheoretische Zustandsgleichung ist die Virialgleichung. In dieser Gleichung wird der Kompressibilitätsfaktor $z = p \cdot V_m / RT$ eines Gases in Form eines Polynoms der Dichte ρ oder des Druckes p dargestellt (51,107).

Empirische Zustandsgleichungen sind häufig Weiterentwicklungen der Virialgleichungen. Eine große Zahl von anpaßbaren Parametern führt zu einer sehr guten Wiedergabe experimenteller Daten. Die anpaßbaren Parameter haben dabei meistens keine physikalische Bedeutung. Zu den bekannten empirischen Zustandsgleichungen zählen die Gleichung von Benedict-Webb-Rubin (52) mit acht Parametern, die Verbesserung von Starling und Han (53) und die von Bender (54) erweiterte BWR-Gleichung auf zwanzig Konstanten. Ferner zählen zu dieser Gruppe von Zustandsgleichungen die stoffspezifischen Gleichungen, wie z.B. für Xenon (55), Argon (56), Stickstoff (57), Methan (58) und Sauerstoff (104).

Die meisten halbempirischen Zustandsgleichungen sind Modifikationen der van der Waals Gleichung (59). Bei allen Modifikationen dieser Gleichung wird angenommen, daß sich der Kompressibilitätsfaktor aus zwei Termen zusammensetzt:

$$z = z^{\text{HS}} + z^{\text{att}} \quad 6.-7$$

Der erste Term z^{HS} berücksichtigt das Eigenvolumen der Moleküle und somit die abstoßenden Kräfte der Moleküle. Der zweite Term beschreibt die anziehende Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Für die van der Waals-Gleichung, die Redlich-Kwong-Gleichung (60) und die Deiters-Gleichung (61,62,63,64,65) ergeben sich für die Terme folgende Ausdrücke; hier sind a und b stoffspezifische Konstanten, für die übrigen Größen siehe Kap. 6.2.2.

	z^{HS}	z^{att}
van der Waals	$\frac{V}{V-b'} \hat{=} \frac{1}{1-\xi'}$	$-\frac{a}{RTV}$
Redlich-Kwong	$\frac{V}{V-b'} \hat{=} \frac{1}{1-\xi'}$	$-\frac{a}{RT^{3/2}(V+b')}$
Deiters	$1 + cc_o \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1-\xi)^3}$	$-\frac{ab}{TV} T_{eff}(\exp(T_{eff}^{-1}) - 1) I_1$

$$\text{wobei } \xi' = \frac{b'}{V_m} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{\pi}{6} \sqrt{2} \cdot \frac{b}{V_m}$$

$$\xi = 0,74048 \cdot \frac{b}{V_m}$$

$$b = N_A \cdot \frac{\sigma^3}{\sqrt{2}}$$

6.2.1. Die Redlich-Kwong-Gleichung

In der Redlich-Kwong-Gleichung können die anpaßbaren Parameter aus den kritischen Daten der reinen Komponenten berechnet werden.

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{aT^{-1/2}}{V_m(V_m + b)}$$

6.-8

$$\text{mit} \quad a = 0,42748 \frac{R^2 T_C^{2,5}}{P_C}$$

$$b = 0,08664 \frac{R T_C}{P_C}$$

Um diese Gleichung auch auf Mischungen anwenden zu können, betrachtet man die Mischung als hypothetische reine Substanz, wobei die Parameter a und b von der Zusammensetzung abhängen. Folgende Mischungsregeln werden benutzt:

$$a = a_{11} x_1^2 + 2a_{12} x_1 x_2 + a_{22} x_2^2$$

6.-9

$$b = b_{11} x_1^2 + 2b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2$$

$$\begin{aligned} \text{wo} \quad b_{12} &= (1 - \zeta) \frac{1}{2} (b_{11} + b_{22}) \\ a_{12} &= (1 - \vartheta) \sqrt{a_{11} a_{22}} \end{aligned} \quad 6.-10$$

Die Parameter a_{11} , a_{22} , b_{11} und b_{22} berechnen sich aus Rein-
stoffdaten, und die Werte der Konstanten ζ und ϑ werden aus
experimentellen Daten der Mischung bestimmt.

Die anziehenden Wechselwirkungen in Gleichung 6.-8. lassen
sich auch beschreiben durch

$$a = 8 \cdot b \cdot R \cdot T^{*1,5}, \quad \text{wobei } T^* = \frac{\epsilon}{K} \quad 6.-8a$$

Für unpolare kugelförmige Moleküle darf man als Kombinations-
regel ansetzen (109)

$$\epsilon_{12} = \zeta (\epsilon_{11} \epsilon_{22})^{1/2} \quad 6.-10a$$

6.2.2. Die Deiters-Gleichung

Die von Deiters aus dem Square-well-Potential entwickelte Zu-
standsgleichung enthält drei stoffspezifische Parameter, die
charakteristische Temperatur a , das Kovolumen b und einen Korrek-
turfaktor der Zahl der translatorischen Freiheitsgrade c ; wei-
ches Abstoßungsverhalten wird durch einen Korrekturfaktor c_0
erreicht. Eine ausführliche Beschreibung liefert die schon zi-
tierte Literatur.

$$p = \frac{RT}{V_m} \left[1 + c c_0 \frac{4\xi - 2\xi^2}{(1 - \xi)^3} \right] - \frac{Rab}{V_m^2} T_{\text{eff}} (\exp(T_{\text{eff}}^{-1}) - 1) I_1 \quad 6.-11$$

In dieser Gleichung bedeuten ξ eine reduzierte Dichte und T_{eff} eine reduzierte, effektive Temperatur. Der Störungsterm I_1 beschreibt abweichendes Verhalten vom harten Kugel-Verhalten der Mischung. Die Mischungsregeln der Deiters-Gleichung berücksichtigen auch die Größenunterschiede der Moleküle durch Einführung von Kontaktbrüchen q bzw. Kontaktzahlen s (108).

$$a = x_1 a_{11} + x_2 a_{22} + \frac{2 x_1 s_{11} q_1 \Delta a}{1 + \sqrt{1 + 4 q_1 q_2 (\exp(-\frac{\Delta a}{T}) - 1)}}$$

$$b = b_{11} x_1^2 + 2 b_{12} x_1 x_2 + b_{22} x_2^2$$

$$c = c_1 x_1 + c_2 x_2 \quad 6.-12$$

wobei $q_i = \frac{s_{ii} x_i}{s_{11} x_1 + s_{22} x_2}$

und $\frac{s_{22}}{s_{11}} = R_{21}^2 \quad s_{11} = 1$

$$s_{12} = 4 s_{11} s_{22} / [s_{11} + s_{22} + 2 (s_{11} s_{22})^{1/2}]$$

$$= [2 / (1 + R_{12})]^2$$

Die Größe R_{ij} bedeutet ein effektives Radienverhältnis bei nicht kugelförmigen Molekülen.

Die Kombinationsregeln für die Wechselwirkungsparameter lauten:

$$b_{12} = (1 - \xi) \frac{1}{2} (b_{11} + b_{22})$$

$$\frac{a_{12}}{s_{12}} = (1 - \delta) \sqrt{\frac{a_{11}}{s_{11}} \frac{a_{22}}{s_{22}}}$$

6.-13

6.2.3. Berechnungen mit den Zustandsgleichungen

Nach einem Ansatz von van Konynenburg (66,44) berechnet man zunächst $A(T, V_m)$, indem man sich die beiden Komponenten erst getrennt als ideale Gase vorstellt. Das isotherme Mischen der Gase ist mit keiner Änderung der Inneren Energie verbunden.

$$T = 0 \quad \Delta U = 0 \quad \Delta A_m = -T \Delta S_m = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad 6.-14$$

Diese Gasmischung wird isotherm komprimiert und evtl. kondensiert. Die Helmholtz-Energie dieser Mischung ergibt sich durch Summierung der Einzelbeiträge, wobei A_i^+ den Referenzzustand der reinen Substanzen als ideale Gase darstellt.

$$A = n_1 A_1^+(T, V_m^+) + n_2 A_2^+(T, V_m^+) + RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2) - \int_{V^+}^V p dV \quad 6.-15$$

Der Druck p im Integral wird ersetzt durch die gewünschte Zustandsgleichung; für zwei Phasen im Gleichgewicht müssen folgende Beziehungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} p' &= p'' \\ T' &= T'' \\ \mu_i' &= \mu_i'' \quad (\text{für alle } i) \end{aligned} \quad 6.-16$$

Die chemischen Potentiale sind aus Gleichung 6.-15 leicht zu erhalten:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial A}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j (j \neq i)} \quad 6.-17$$

Für die Bestimmung von kritischen Punkten müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_1^2} \right)_{p, T} &= 0 & \left(\frac{\partial^3 G_m}{\partial x_1^3} \right)_{p, T} &= 0 \end{aligned} \quad 6.-18$$

Diese Bedingungen werden ebenfalls durch die Helmholtz-Energie ausgedrückt; hier benutzt man die Gleichungen 6.-5 und 6.-6 zur Berechnung von kritischen Punkten.

6.3. Berechnung der Exzeß-Gibbsenergie

Für viele technische Berechnungen ist es günstig, Kenntnisse über die Exzeß-Gibbsenergie zu bekommen, da diese Größe direkt mit dem Aktivitätskoeffizienten verknüpft ist.

6.3.1. Bestimmung aus Siedegleichgewichten

Es wird angenommen, daß eine nichtideale flüssige Mischung mit einer schwach realen Gasphase im thermodynamischen Gleichgewicht steht.

Im Gleichgewicht müssen die chemischen Potentiale gleich sein:

$$\mu_1^l(T, p, x) = \mu_1^g(T, p, y) \quad 6.-19$$

Bei einer isothermen Mischung gilt:

$$\mu_1^E(p, x_1) = \mu_1^l(p, x_1) - (\mu_1^{*l}(p) + RT \ln x_1) \quad 6.-20$$

Berücksichtigt man Gleichung 6.-19, so muß auch gelten

$$\mu_1^E(p, x_1) = \mu_1^g(p, y_1) - (\mu_1^{*l}(p) + RT \ln x_1) \quad 6.-21$$

Eine weitere ausführliche Ableitung befindet sich z.B. in (109).

Für die reale binäre Gasmischung benutzt man häufig eine Virialgleichung. Der 2. Virialkoeffizient und der Kreuzvirialkoeffizient können z.B. nach einer Methode von Tsonopoulos (73,74)

berechnet werden. Für unpolare oder schwachpolare Moleküle erhält man den 2. Virialkoeffizienten bei Kenntnis der kritischen Daten und des azentrischen Faktors über eine empirische Gleichung. Bei stark polaren Molekülen benötigt man zusätzlich das Dipolmoment.

Eine neue Berechnungsmethode der Exzeß-Gibbsenergie mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung befindet sich im Anhang. Die Berechnung erfolgt über einen isothermen Kreisprozeß, der von van Laar vorgeschlagen wurde. Vorausgesetzt wird eine reguläre Lösung ($S^E = V^E = 0$). Das Molvolumen darf dabei nach van der Waals weit unterhalb der kritischen Temperatur durch die Konstante b ersetzt werden.

Eine analoge Berechnungsmethode mit der van der Waals Gleichung findet sich in (107).

6.3.2. Bestimmung aus der Mischungslücke nach einer Methode von Kohler und Neckel

Die von Kohler (110) und Neckel (75) vorgeschlagene Methode gestattet es, die Änderung der Exzeß-Gibbsenergie mit der Zusammensetzung aus der Mischungslücke beschränkt mischbarer Systeme zu berechnen.

Für zwei koexistierende Phasen wird verlangt, daß neben Druck und Temperatur auch die chemischen Potentiale jeder Komponente in den beiden Phasen gleich sind.

$$\mu_1' = \mu_1'' \quad \mu_2' = \mu_2''$$

Beim thermodynamischen Gleichgewicht gilt für koexistierende Phasen bei $p = \text{const}$

$$\Delta G_m'(T, x') - x' \left(\frac{\partial \Delta G_m(T, x'')}{\partial x} \right)' = \Delta G_m'' - x'' \left(\frac{\partial \Delta G_m(T, x')}{\partial x} \right)'' \quad 6.-22$$

ΔG_m läßt sich aufspalten in einen Beitrag entsprechend idealem Verhalten $\Delta G_m^{\text{ideal}}$ und einem Exzeßbeitrag G_m^E :

$$G_m^E(T, x) = \Delta G_m^{\text{real}}(T, x) - \Delta G_m^{\text{ideal}}(T, x) \quad 6.-23$$

Die Exzeß-Gibbsenergie hängt mit dem G_m^E -Wert bei der kritischen Entmischungstemperatur über folgende Beziehung zusammen (75):

$$G_m^E(T, x) = G_m^E(T_C, x) - (T - T_C) S_m^E(T_C, x) - \int_{T_C}^T dT \int_{T_C}^T \frac{C_{pm}^E}{T} dT \quad 6.-24$$

Differenziert man nun die Gleichungen 6.-23 und 6.-24 für konstanten Druck nach dem Molenbruch ($T = \text{const}$) und setzt die Ergebnisse in die Gleichgewichtsbeziehung 6.-22 ein, so bekommt man:

$$G_m^E(T_C, x'') - G_m^E(T_C, x') - (x'' - x') \frac{\partial G_m^E(T_C, x'')}{\partial x} - f = 0 \quad 6.-25$$

Die Abkürzung f enthält die Größen $\Delta G_m^{\text{ideal}}$, S_m^E und C_{pm}^E sowie die entsprechenden Ableitungen nach x . Eine ausführliche Darstellung befindet sich in (75).

Die Differenz der G_m^E -Werte in Gleichung 6.-25 wird durch ein Integral ersetzt. Aus Gleichung 6.-25 ergibt sich:

$$\int_{x'}^{x''} \frac{\partial G_m^E(T_C)}{\partial x} dx - (x'' - x') \frac{\partial G_m^E(T_C, x'')}{\partial x} - f = 0 \quad 6.-26$$

Trägt man in einem Diagramm $\partial G_m^E(T_C)/\partial x$ gegen den Molenbruch auf, so entspricht die Fläche ACDE dem Integral in Gleichung 6.-26, die Fläche ABDE dem mittleren Term und die Fläche BCD der Größe f (Abb.27)

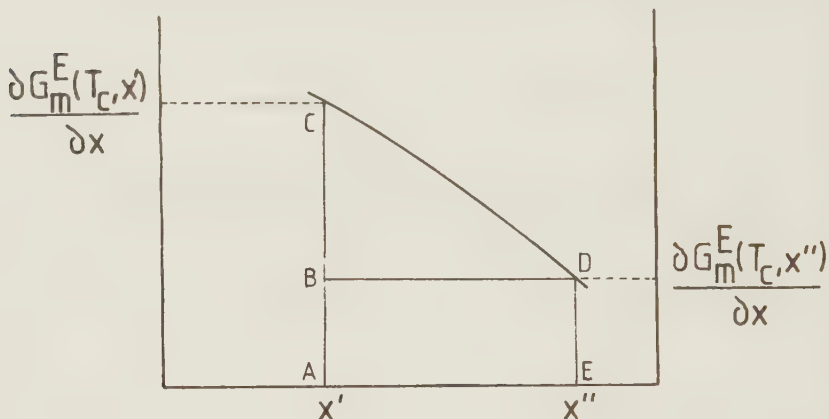


Abb. 27: Graphische Darstellung von Gleichung 6.-26

Für weitere Berechnungen leitet Neckel ab:

$$\frac{\partial G_m^E(T_C, x')}{\partial x} = \frac{\partial G_m^E(T_C, x'')}{\partial x} + d \quad 6.-27$$

Die Abkürzung d enthält die Größen $\Delta G_m^{\text{ideal}}$, S_m^E und C_{Pm}^E und die entsprechenden Ableitungen nach x .

Bei der weiteren Berechnung geht man häufig davon aus, daß $S_m^E(T_C)$ und C_{Pm}^E sehr klein sind und vernachlässigt werden dürfen. Wie Neckel am Beispiel Pentan mit Aceton nachweisen konnte, beträgt der mögliche Fehler durch diese Vernachlässigung etwa 2%. Bei Kenntnis von S_m^E und C_{Pm}^E ist auch eine exakte Lösung möglich.

Mit dieser sogenannten 0. Näherung lassen sich die Terme f und d direkt aus den Zusammensetzungen der koexistierenden Phasen berechnen. Da der Wert von $\partial G_m^E(T_C, x_C)/\partial x$ zunächst noch unbekannt ist, wählt man einen willkürlichen Wert und berechnet sich Werte für $\partial G_m^E(T_C, x_1^n)/\partial x$ und über d_i (siehe Gleichung 6.-27 für jeden einzelnen Punkt) die zugehörigen Werte von $\partial G_m^E(T_C, x_1')/\partial x$. Die Ergebnisse weichen natürlich von den richtigen Werten um einen konstanten Betrag ab. Da aber G_m^E bei $x=0$ und $x=1$ den Wert Null haben muß, läßt sich der exakte Betrag von $G_m^E(T_C)$ durch numerische Integration ermitteln; um die konstante Abweichung zu bestimmen, geht man zweckmäßig von der Bedingung aus

$$\int_{x=0}^{x=1} \frac{\partial G_m^E(T_C)}{\partial x} dx = 0 \quad 6.-28$$

Die numerische Integration liefert

$$\int_{x=0}^{x=1} \left(\frac{\partial G_m^E(T_C)}{\partial x} \right)' dx = \int_{x=0}^{x=1} \frac{\partial G_m^E(T_C)}{\partial x} dx + \int_{x=0}^{x=1} a dx = a \quad 6.-29$$

Der Wert des Integrals bestimmt die konstante Abweichung a , die nun von allen $\frac{\partial G_m^E(T_C, x_1)}{\partial x}$ -Werten abzuziehen ist, um zu den richtigen $\frac{\partial G_m^E(T_C, x_1)}{\partial x}$ -Werten zu gelangen. Zur Durchführung der Integration ist eine Extrapolation der Steigung zu $x=1$ bzw. $x=0$ erforderlich.

Nach der Korrektur ist die $\frac{\partial G_m^E(T_C)}{\partial x}$ -Kurve festgelegt, und man erhält die Exzeß-Gibbsenergie durch numerische Integration

$$G_m^E(T_C, x) = \int_{x=0}^x \frac{\partial G_m^E(T_C)}{\partial x} dx \quad 6.-30$$

6.4. Diskussion der untersuchten Systeme

6.4.1. System N_2 + Ethan

Die Messungen der vorliegenden Arbeit, in denen erstmals Drücke oberhalb von 30 MPa erreicht wurden, erlaubt die Festlegung der gesamten kritischen Kurve und insbesondere des pTx-Zustandsraumes bei hohen Drücken (siehe Abb.28). Die kritische Kurve verläuft vom kritischen Punkt des Ethans (305,4 K, 4,8798 MPa) (Tabelle A3) mit fallender Temperatur zu höheren Drücken und endet schließlich in einem kritischen Endpunkt (176 MPa, 105 K) auf der Kristallisationsfläche des binären Systems (siehe Abb.14). Dieser kritische Endpunkt liegt demnach bei tieferer Temperatur als der kritische Punkt des Stickstoffs (126,2 K) aber bei höherer Temperatur als der Tripelpunkt des reinen Ethans (90,35 K).

Die Diskussion des Teiles der kritischen Kurve bei niedrigen Drücken kann durch Angaben aus der Literatur ergänzt werden.

Die Dreiphasenlinie llg wurde von Eakin und Mitarbeitern (76,13) sowie Gasem (77) gemessen; danach verläuft diese Linie vom kritischen Endpunkt llg bei 133,15 K und 4,171 MPa zu einem Quadrupelpunkt sllg bei 88,43 K und 0,276 MPa. Extrapoliert man die in der vorliegenden Arbeit experimentell ermittelten Werte der Dreiphasenlinie lls (A5) auf den Druck von 0,276 MPa, so erhält man für den Quadrupelpunkt eine Temperatur von 89,9 K.

Bei kleineren Drücken sind aus der Literatur weitere Untersuchungen bekannt. Wilson (87) untersuchte bei 111 K das Phasenverhalten binärer Mischungen von N_2 mit leichten Alkanen bis 1,5 MPa,

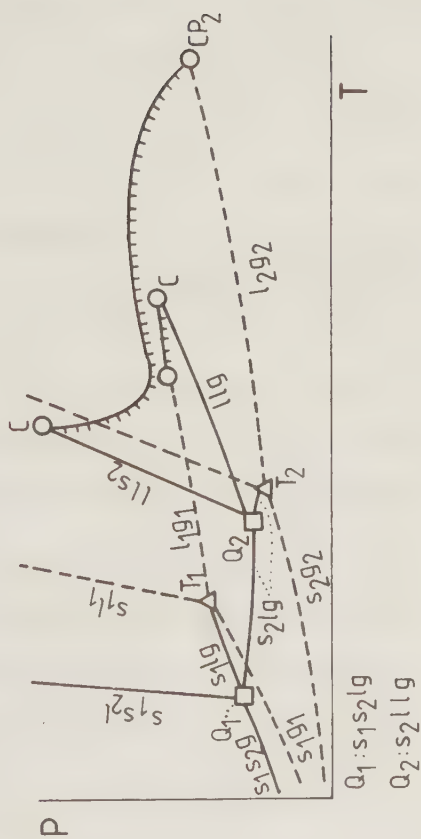
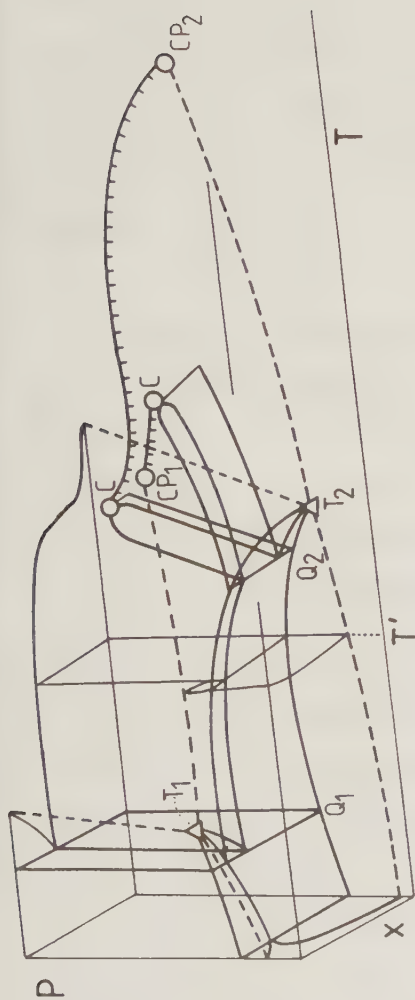


Abb. 28: Schematische pTx-Darstellung des Systems $N_2 + \text{Ethan}$

Lu et al (78,79) geben bis 4 MPa im Temperaturbereich von 117-133 K einige Meßwerte an. Im Temperaturbereich von 139-194 K existieren Ergebnisse bis 13 MPa von Stryjek, Chappellear und Kobayashi (80). Grausø, Fredenslund und Møllerup (81) berichten über Ergebnisse im Temperaturbereich von 200-290 K ebenfalls bis 13 MPa. Weiterhin gibt es Messungen am ternären System mit Methan (82) bzw. mit Butan (83). Eine ausführliche Zusammenstellung der bisherigen Messungen am System N_2 + Ethan befindet sich in (84).

Für die Reinstoffe sind die kritischen Daten in Tabelle 13 und die Schmelzdruckdaten in Tabelle A4 angegeben. Dampfdruckdaten von Ethan befinden sich in (17), für Stickstoff in (57) und (48).

Mit Hilfe der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung konnte die kritische Kurve für das System N_2 + Ethan mit gutem Ergebnis reproduziert werden. Grundlage der Berechnung waren die kritischen Daten der reinen Komponenten sowie ein kritischer Punkt auf der binären kritischen Kurve. Auf die Verwendung von Dampfdruckdaten für die Reinstoffe wurde bei der Berechnung verzichtet; bei der Berücksichtigung von solchen Dampfdruckdaten kann die kritische Kurve i.a. besser wiedergegeben werden, jedoch werden die kritischen Punkte der reinen Komponenten verschoben und sind demnach nicht mehr in Übereinstimmung mit den Literaturdaten.

Abb.29 zeigt die berechnete kritische Kurve im Vergleich mit Meßdaten (Doppelkreuze). Die berechnete Kurve hat geringe Abweichungen im Temperaturbereich des Abbiegens zu höheren Drücken. Die berechneten Werte der Parameter befinden sich in Tabelle A14.

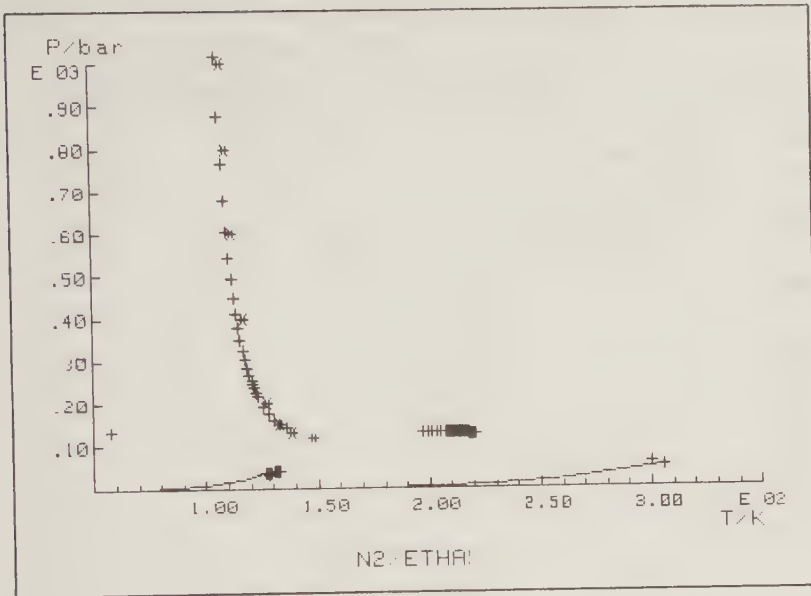


Abb. 29: Berechnete kritische Kurve des Systems N₂ + Ethan
mit der Redlich-Kwong-Gleichung (* exp, + Rechnung)

Schwierigkeiten gab es bei der Berechnung von isothermen p(x)-Schnitten mit der Redlich-Kwong-Gleichung und mit der Deiters-Gleichung. Ethan hat einen sehr großen Temperaturbereich für das Gas-Flüssig-Gleichgewicht; bei den betrachteten Meßtemperaturen erhält man deshalb hohe reduzierte Dichten, die außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Zustandsgleichungen liegen (47).

Abb.30 zeigt einige berechnete p(x)-Schnitte mit der Redlich-Kwong-Gleichung. Die Gleichung gibt die Meßwerte aus den schon genannten Gründen nur qualitativ richtig wieder. Grundlage dieser Berechnung waren die kritischen Daten der reinen Komponenten

Abb. 30 (a-c): Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Gleichung ($\square$ exp., — Rechnung)

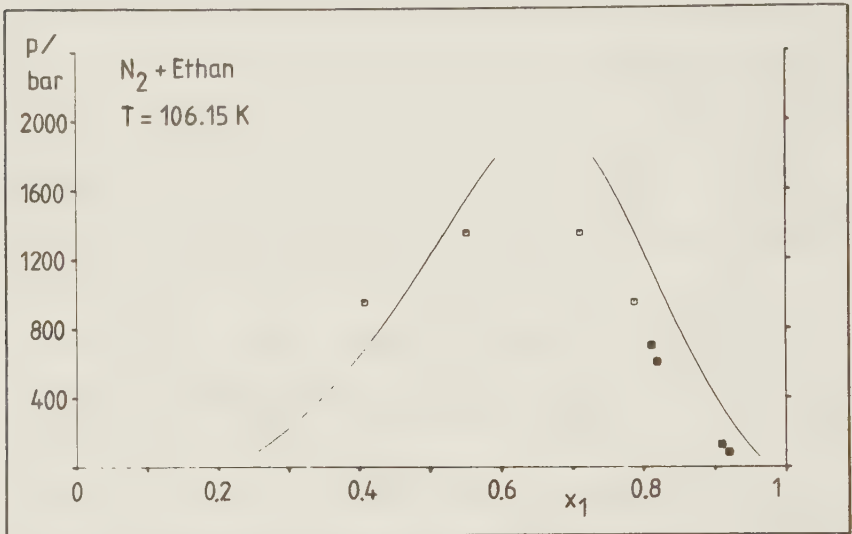


Abb. 30a

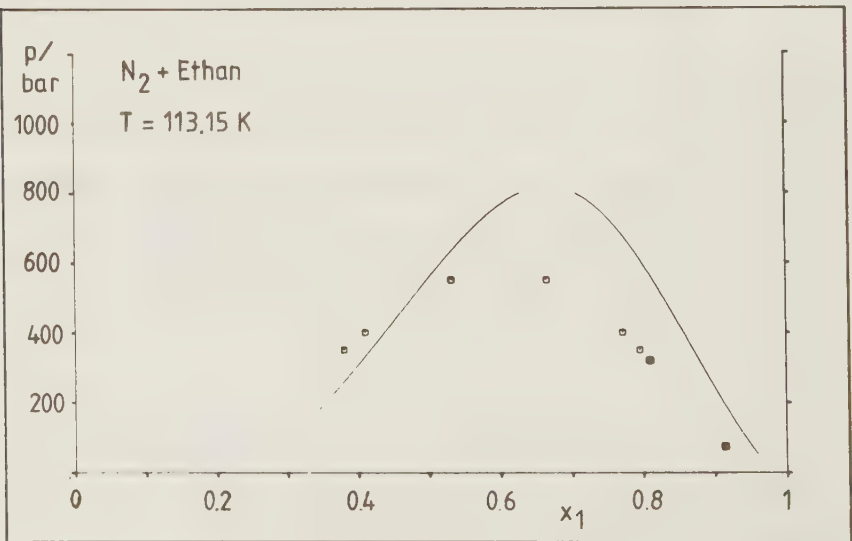


Abb. 30 b

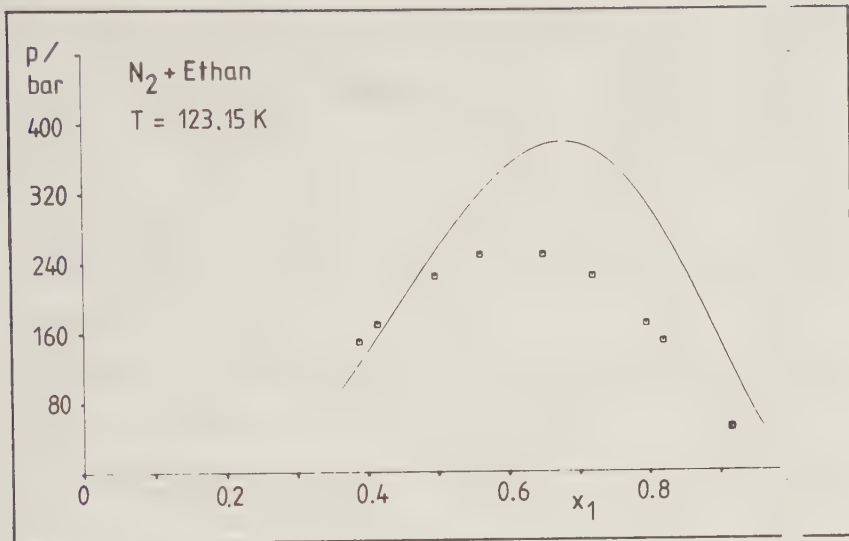


Abb. 30c

sowie von zwei Datenpaaren auf der Koexistenzlinie flüssig-flüssig und pVT-Daten des reinen Ethans für die betrachtete Temperatur; die Werte der Parameter finden sich in Tabelle A14.

In Abb.31 werden Berechnungen der Exzeß-Gibbsenergie nach der Methode von Kohler und Neckel bei 15 MPa und 50 MPa für die kritische Entmischungstemperatur dargestellt. Das Maximum der $G_m^E(x)$ -Kurve liegt bei einer Zusammensetzung von $x(N_2) = 0,5$; bei Druckerhöhung verkleinert sich die Exzeß-Gibbsenergie von 543 J/mol bei 15 MPa auf 490 J/mol bei 50 MPa. Vergleichende Rechnungen wurden auch mit dem Porter-Ansatz in der Form $G_m^E = A x_1 x_2$ (wo $A = 2 RT_C$) durchgeführt und die Ergebnisse ebenfalls in Abb.31 eingetragen. Für eine äquimolare Mischung ergibt der Porter-Ansatz bei 15 MPa eine Exzeß-Gibbsenergie von

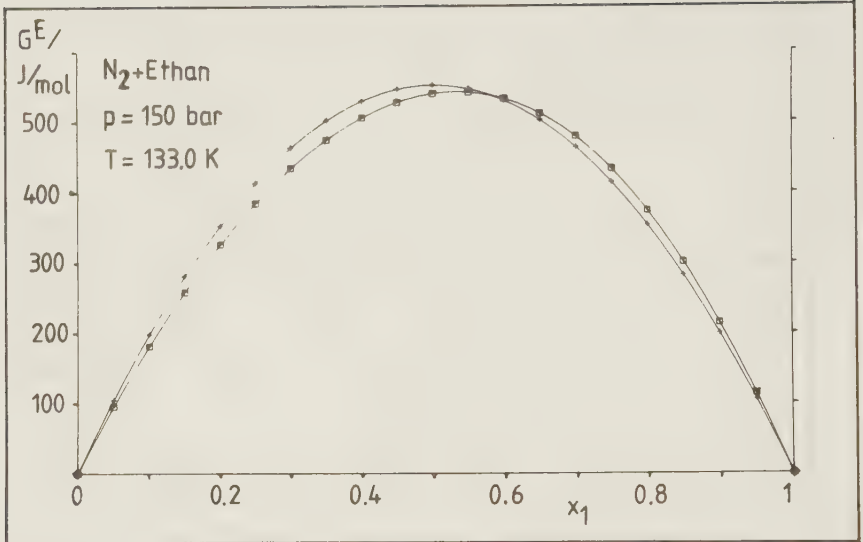


Abb. 31a

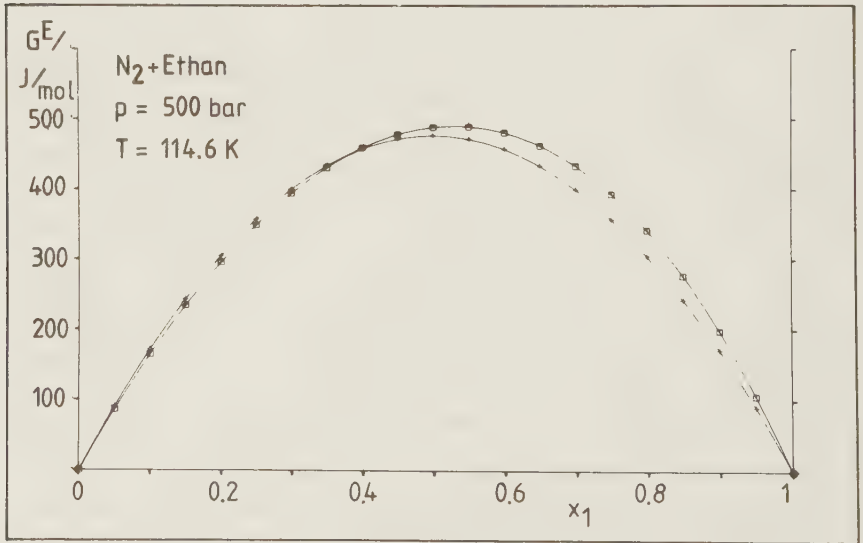


Abb. 31b

Abb. 31 (a-b): Berechnete Exzeß-Gibbsenergie für das System $N_2 + \text{Ethan}$ nach einer Methode von Kohler und Neckel ($\square$ Kohler, $+$ Porter)

553 J/mol (entsprechend Kohler und Neckel 488 J/mol). Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle A16 zusammengefaßt.

6.4.2. System N_2 + Pentan

In der vorliegenden Arbeit werden erstmals Messungen oberhalb von 21 MPa vorgestellt.

Beim System N_2 + Pentan verläuft die kritische Kurve vom kritischen Punkt des Pentans (469,7 K, 3,369 MPa) mit fallender Temperatur zu höheren Drücken; im beobachteten Temperatur- und Druckbereich wurde kein Temperaturminimum in der kritischen Kurve beobachtet. Zusätzlich gemessen wurde die Dreiphasenlinie lgs, die bei kleinen Drücken bis zum Tripelpunkt des reinen Pentans (143,5 K) extrapoliert werden kann.

Kalra, Robinson und Besserer (85) berichten über vier isotherme Meßreihen zwischen 277 K und 378 K im Druckbereich bis 21 MPa; in diesen Messungen konnte der kritische Druck jedoch nicht erreicht werden.

Für die reinen Komponenten sind die kritischen Daten in Tabelle A3 und die Schmelzdruckdaten in Tabelle A4 angegeben; zusätzliche pVT-Daten für Pentan befinden sich in (17,86).

Die schematische Darstellung des Systems N_2 + Pentan im pTx-Raum ist in Abb.32 zu erkennen. Der Quadrupelpunkt sllg fehlt hier; die Dreiphasenlinie slg ist zu so hohen Drücken verschoben, daß die kritische Kurve geschnitten wird. Mit hoher Wahrscheinlichkeit läßt sich aus den Steigungen der Dreiphasenlinie slg und

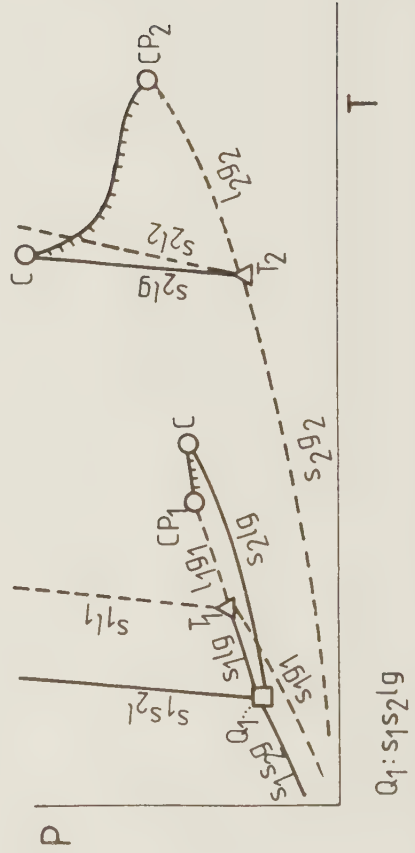
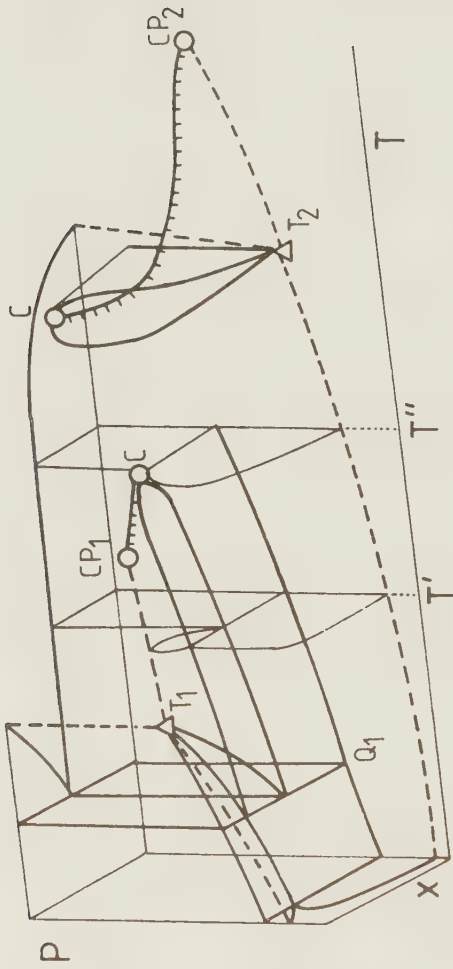


Abb. 32: Schematische pT -Darstellung des Systems $N_2 + \text{Pentan}$

der kritischen Kurve ein kritischer Endpunkt vorhersagen; dieser kritische Endpunkt liegt jedoch außerhalb des untersuchten Druckbereiches. Das in Abb.32 gezeigte Phasenverhalten wird häufig dann beobachtet, wenn der Tripelpunkt der höhersiedenden Komponente bei höherer Temperatur als der kritische Punkt der tiefersiedenden Komponente liegt. Ein ähnliches Phasenverhalten konnte z.B. am System CH_4 + Oktan (34) ebenfalls beobachtet werden, während aber das System CH_4 + Heptan noch ein Phasenverhalten gemäß Abb.28 besitzt.

Die Messungen am System N_2 + Pentan können rechnerisch mit der Redlich-Kwong-Gleichung wiedergegeben werden. Die kritische Kurve konnte unter Berücksichtigung von zusätzlichen pVT-Daten für Pentan im gesamten Meßbereich gut berechnet werden. Abb.33 vergleicht die Meßdaten (Doppelkreuze) mit der errechneten kritischen Kurve. Die Werte der Parameter befinden sich in Tabelle A14.

Die gleichen Parameterwerte wurden zur Ermittlung von $p(x)$ -Schnitten benutzt; Abb.34 gibt die Berechnung für 313,15 K, 273,15 K und 223,15 K wieder. Im gesamten Temperaturbereich wurden die gleichen Parameterwerte zur Berechnung eingesetzt; bei 223,15 K konnten die Meßergebnisse deshalb nur noch qualitativ korreliert werden.

Für 273,15 K und 313,15 K sind berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Deiters-Gleichung in Abb.35 gezeigt. Die den Meßdaten angepaßten Parameter für diese Zustandsgleichung sind in Tabelle A15 zusammengestellt. Die Meßergebnisse können mit der Deiters-Gleichung etwas besser dargestellt werden. Für kleine Stickstoffzusammen-

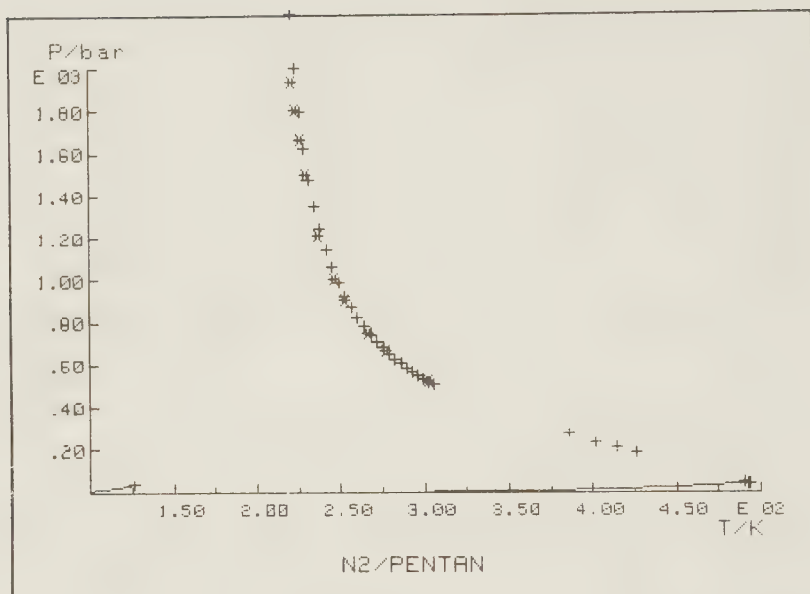


Abb. 33: Berechnete kritische Kurve des Systems N_2 + Pentan
mit der Redlich Kwong-Gleichung (* exp., + Rechnung)

setzungen liefert die Rechnung in Abb.35 einen ungewöhnlichen Verlauf (2 Wendepunkte); scheinbar besteht die Tendenz zur Ausbildung einer weiteren Mischungslücke. Diese Berechnungsergebnisse liegen jedoch außerhalb des erfaßten Meßbereiches.

In Abb.36 werden Berechnungen der Exzeß-Gibbsenergie nach der Methode von Kohler und Neckel bei 50 MPa und 150 MPa für die kritische Entmischungstemperatur dargestellt. Wie bei dem System N_2 + Ethan ist das Maximum der $G_m^E(x)$ -Kurve zu höheren Stickstoffmolenbrüchen verschoben ($x(N_2) = 0,54$). Mit steigendem Druck verkleinert sich der berechnete Wert für das Maximum von 1,06 kJ/mol (50 MPa) auf 1,01 kJ/mol (150 MPa). Auch für diese Mischung

Abb. 34 (a-c): Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Gleichung ($\square$ exp., — Rechnung)

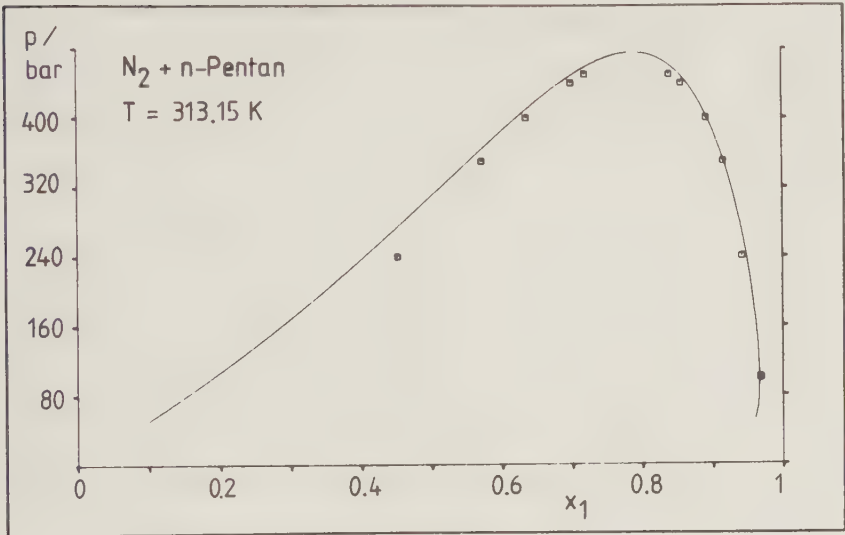


Abb. 34a

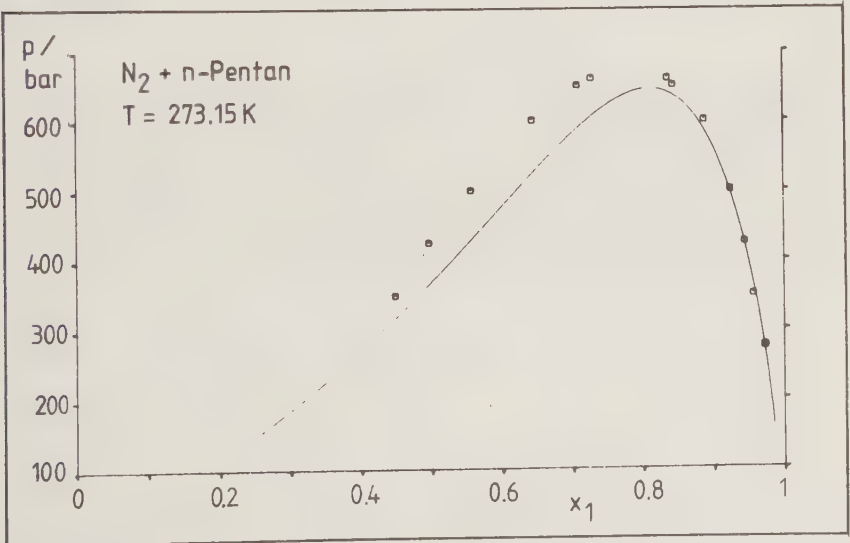


Abb. 34b

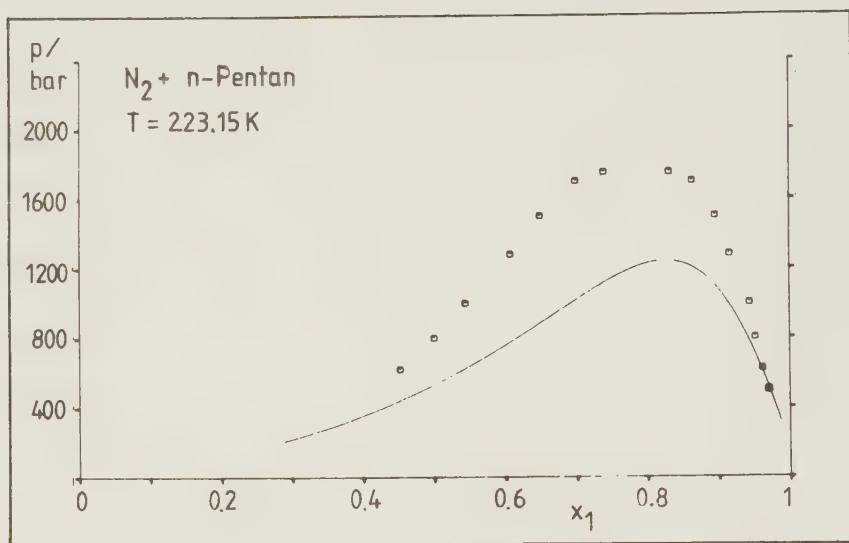


Abb. 34c

Anmerkung zur Berechnung von isothermen $p(x)$ -Diagrammen:
Die Berechnung erfolgt jeweils bis zur Stabilitätsgrenze des binären Systems. Stabile Bereiche eines Koexistenzgebietes werden dabei linear durch den instabilen Bereich miteinander verknüpft; dadurch erklären sich evtl. auftretende Knickstellen der berechneten Koexistenzlinien.

Abb. 35 (a-b): Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Deiters-Gleichung ($\square$ exp., — Rechnung)

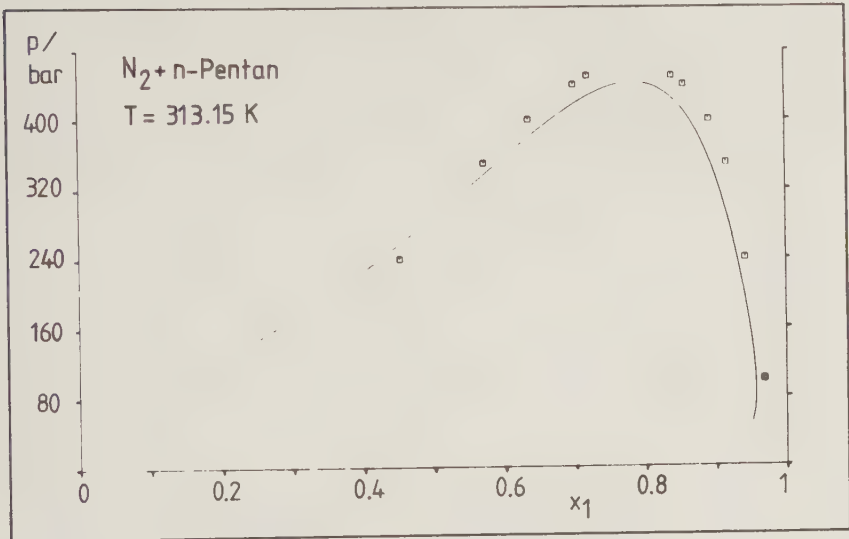


Abb. 35a

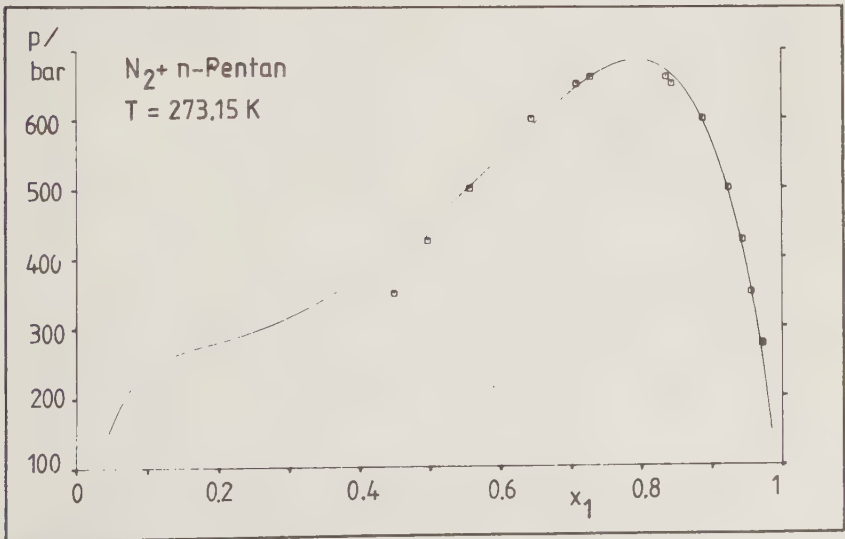


Abb. 35b

Abb. 36 (a-b): Berechnete Exzeß-Gibbsenergie für das System $N_2 + \text{Pentan}$ nach einer Methode von Kohler und Neckel ($\square$ Kohler, $+$ Porter)

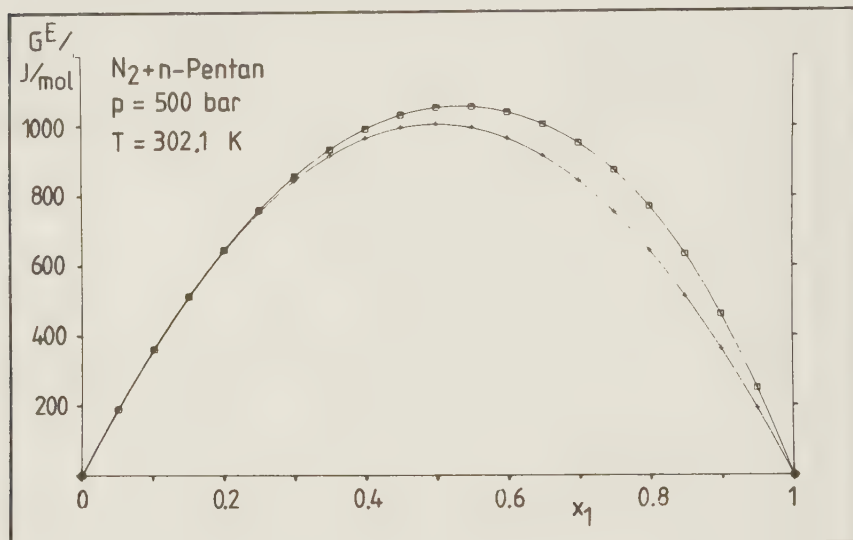


Abb. 36a

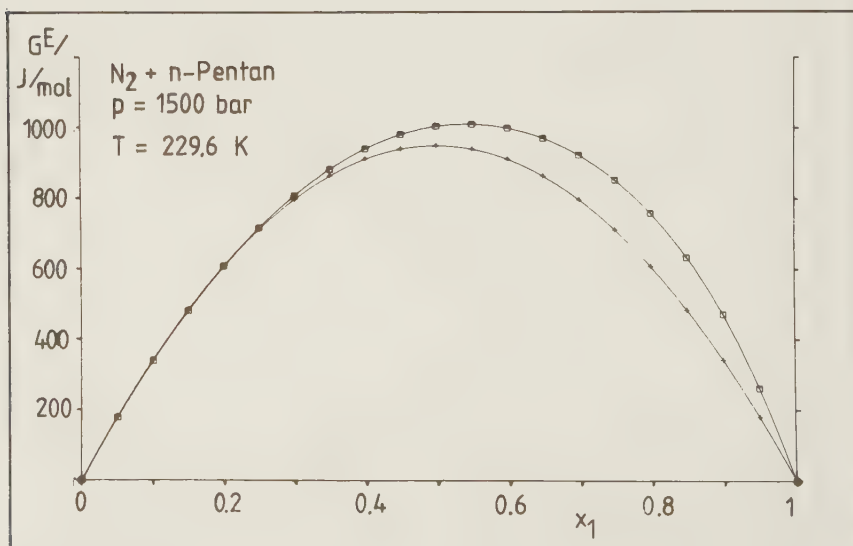


Abb. 36b

aus unpolaren Komponenten ergeben sich aus dem Porter-Ansatz ähnlich große Exzeß-Gibbsenergien; für eine äquimolare Mischung resultieren bei 50 MPa 1,01 kJ/mol (entsprechend Kohler und Neckel 1,05 kJ/mol) und bei 150 MPa noch 0,95 kJ/mol (entsprechend Kohler und Neckel 1,00 kJ/mol). Die Ergebnisse der Berechnungen sind in Tabelle A17 zusammengestellt.

6.4.3. Die N_2 -Familie ¹⁾

Ordnet man die gemessenen kritischen Kurven der Systeme N_2 + Ethan bzw. + Pentan in eine Darstellung mit Literaturwerten ein, so erhält man Abb.37.

Beim System N_2 + CH_4 existiert nur ein Gas-Flüssig-Gleichgewicht; die kritische Kurve verläuft vom kritischen Punkt des Methans (190,53 K, 4,596 MPa) über ein leichtes Druckmaximum zum kritischen Punkt des Stickstoffs (126,2 K, 3,3999 MPa). Stryjek, Chappellear und Kobayashi führten neun isotherme Meßreihen zwischen den kritischen Punkten der reinen Komponenten durch (88). Weitere Messungen des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes von N_2 + CH_4 werden diskutiert in (78,89,90,91).

Das System N_2 + C_2H_6 weist bei sehr tiefen Temperaturen eine Mischungslücke auf. Die offenen Kreise bedeuten eigene Messungen; die durchgezogene Linie entspricht Meßwerten von Kobayashi (80)

¹⁾ Die Einführung des Begriffs "Familie" für binäre Systeme, bei denen die leichterflüchtige Komponente beibehalten und die zweite Komponente systematisch variiert wird, wurde von Streett (116) vorgeschlagen.

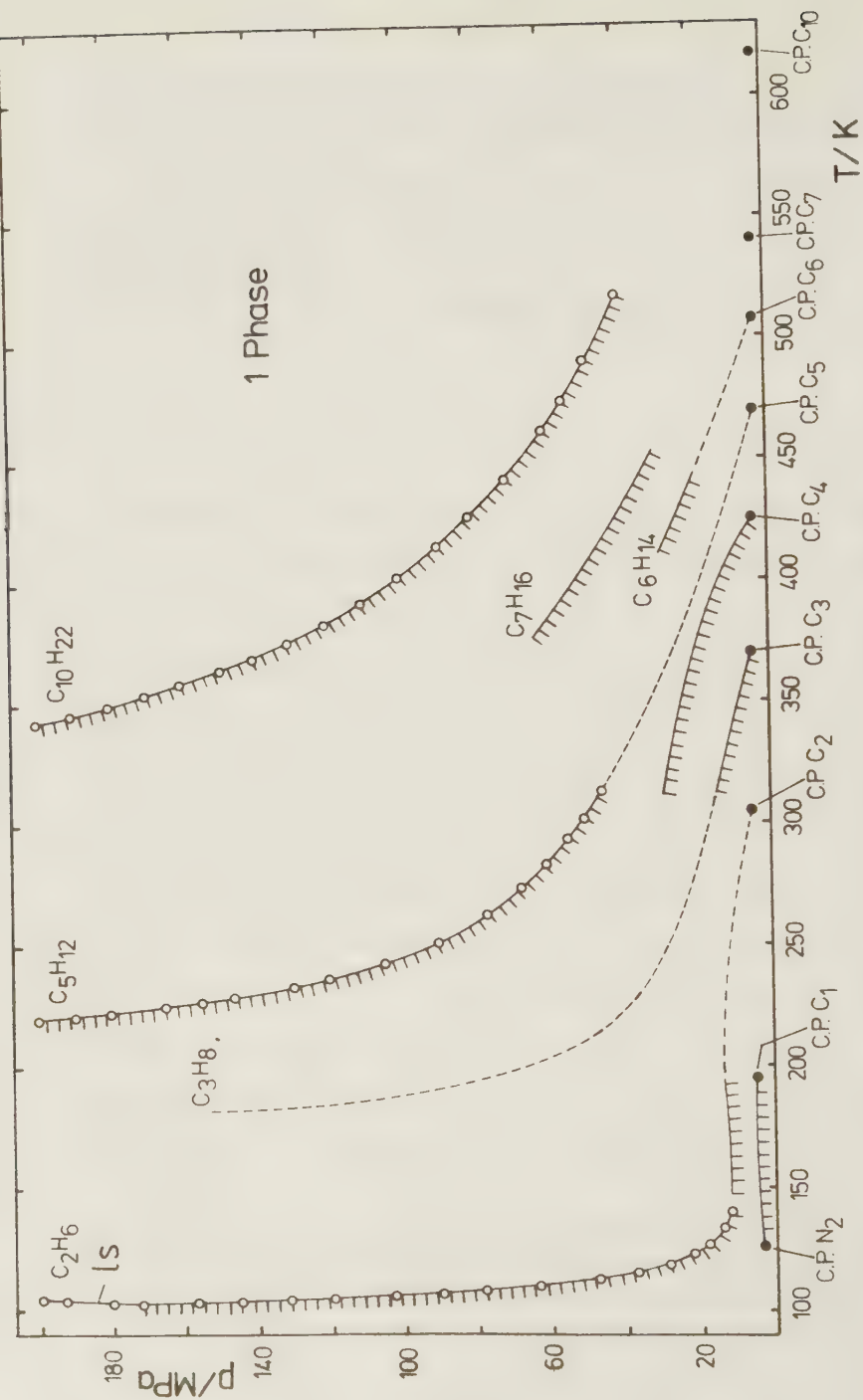


Abb. 37: Kritische Kurven binärer Mischungen von N_2 mit n-Alkanen
(— exp., --- berechnet, ls = Flüssig-Fest-Gleichgewicht)

und die unterbrochene Linie ist von Deiters mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung berechnet worden. Auch diese kritische Kurve hat im Druckbereich des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes ein leichtes Druckmaximum.

Das System $N_2 + C_3H_8$ zeigt ein ähnliches Phasenverhalten wie das System $N_2 + C_2H_6$ (Abb.28). Schindler (92,93) untersuchte die Dreiphasenlinie llg vom Quadrupelpunkt slg (84,75 K, 0,228 MPa) bis zum kritischen Endpunkt (126,7 K, 3,468 MPa). Auf der Dreiphasenlinie llg konnte Schindler bei 93,15 K einen barotropen Effekt beobachten. Eine weitere Dichteumkehr fand Schindler zwischen 9,6 und 11,7 MPa bei einer Temperatur von 103,15 K. Die in Abb.37 eingetragenen Literaturdaten stammen aus einer Veröffentlichung von Roof und Baron (94). Poon und Lu (95) geben isotherme Gleichgewichtsdaten bei drei verschiedenen Temperaturen an (114 K, 118 K, 122 K bis 2,8 MPa). Grausø, Fredenslund und Møllerup bestimmten das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bei 230 K, 260 K und 290 K im Druckbereich bis 21,6 MPa (81). Weitere Meßdaten bei kleineren Drücken finden sich in (78,96).

Die kritische Kurve des Systems $N_2 + n-C_4H_{10}$ beginnt im kritischen Punkt des reinen Butans (425,18 K, 3.796 MPa) (19) und läuft mit sinkender Temperatur zunächst zu recht hohen Drücken; dieser schnelle Anstieg des kritischen Druckes im Bereich des lg-Gleichgewichtes mit sinkender Temperatur konnte in den binären Systemen $N_2 + C_2H_6$ und $N_2 + C_3H_8$ nicht beobachtet werden. Die in Abb.37 eingetragenen Meßdaten sind einer Veröffentlichung von Akers, Attwell und Robinson (97) entnommen. Bei 311 K existieren Meßdaten von Lehigh und McKetta (83) und zwischen 311 K

Meßergebnisse von Roberts und McKetta (98).

Für das System N_2 + Pentan sind eigene Meßwerte in Abb.37 eingetragen. Der Anstieg des kritischen Druckes mit sinkender Temperatur ist deutlich geringer als beim System N_2 + C_2H_6 . Noch geringer ist der Anstieg des kritischen Druckes bei N_2 + $n-C_{10}H_{22}$; dieses binäre System wurde von Wirths (38) bis 200 MPa untersucht.

Weit weniger Informationen gibt es über die binären Systeme von N_2 mit $n-C_6H_{14}$ bzw. $n-C_7H_{16}$. Poston und McKetta geben für das System N_2 + $n-C_6H_{14}$ zwei kritische Punkte der kritischen Kurve für 411 K bzw. 444,3 K an (99). Diese Daten sind in Abb. 37 berücksichtigt. In der Veröffentlichung von Akers, Kehn und Kilgore über das System N_2 + $n-C_7H_{16}$ gibt es im Konzentrationsbereich des kritischen Punktes ziemlich starke Streuungen (100). In der Übersicht (Abb.37) sind Meßergebnisse von Peter und Eicke (49) wiedergegeben.

In Abb.37 sind Messungen von N_2 mit verzweigten Alkanen nicht eingezeichnet, z.B. N_2 + 2-Methylpropan (101) und N_2 + 2-Methylbutan (102). Weiterhin veröffentlichten Lin, Kim und Chao (103) Meßergebnisse über das System N_2 + Hexadecan. Die letztgenannten Meßergebnisse beschränken sich alle auf den Druckbereich des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes bis 25 MPa.

6.4.4. System CF_4 + 2-Methylpropan

Die kritische Kurve des Systems hat ein deutliches Temperaturminimum bei 212 K und einen Druck von 15 MPa (siehe Abb.20);

eine Druckerhöhung bewirkt eine Verschlechterung der gegenseitigen Mischbarkeit. Mit diesem experimentellen Ergebnis reiht sich das Isobutan gut in die Sequenz der binären CF_4 + Kohlenwasserstoff-Systeme ein.

Bis Propan gibt es eine typische Flüssig-Flüssig-Entmischung; die kritische Kurve verläuft mit sinkender Temperatur zu kleineren Drücken und endet schließlich im kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie llg. Die experimentelle Untersuchung des Systems CF_4 + Butan (34,35) zeigt ein Phasenverhalten entsprechend einem Gas-Gas-Gleichgewicht der 2. Art, während bei Berechnungen nach der Deiters-Zustandsgleichung (47) die kritische Kurve auf die Dreiphasenlinie llg trifft.

Für die Reinstoffe sind die kritischen Daten in Tabelle A3 angegeben. Dampfdruckdaten von Tetrafluormethan befinden sich in (111), für 2-Methylpropan in (112,113); Dichten der Reinstoffe sind für CF_4 in (114) und für 2-Methylpropan in (115) angegeben.

Die kritische Kurve des Systems konnte mit der Redlich-Kwong-Gleichung gut beschrieben werden. Abb.38 zeigt die beste Übereinstimmung zum Experiment. Neben den kritischen Daten der reinen Komponenten wurde ein Datenpunkt der binären kritischen Kurve zur Berechnung herangezogen. Die Werte der Parameter sind der Tabelle A14 zu entnehmen. Besondere Beachtung verdient die Wiedergabe der kritischen Kurve im Niederdruckbereich beim Umbiegen zu höheren Temperaturen. Obwohl geringe Abweichungen zwischen Experiment und Berechnung vorliegen (ca. 2 K), wird der Typ des Phasengleichgewichtes durch die Rechnung eindeutig festgelegt. Die kritische Kurve flüssig-flüssig endet bei 232,8 K in einem

Abb. 38 (a-b): Berechnete kritische Kurve mit der RK-Zustandsgleichung (* exp., + Rechnung)

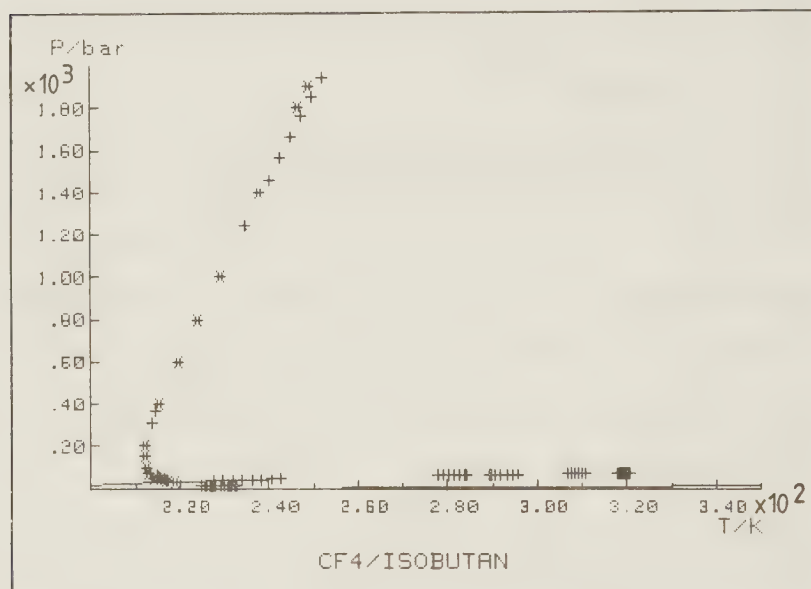


Abb. 38a

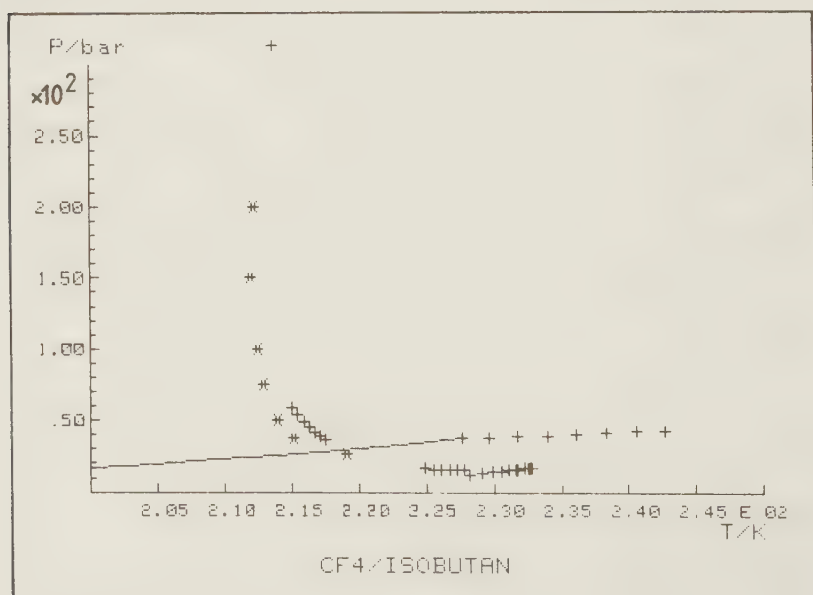


Abb. 38b

kritischen Endpunkt auf der Dreiphasenlinie llg, während die kritische Kurve des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes ohne Unterbrechung zwischen den kritischen Punkten der reinen Komponenten verläuft. Der berechnete kritische Endpunkt liegt demnach bei höherer Temperatur als der kritische Punkt des reinen CF_4 (227,7 K, 3,43 MPa) (19) (Tabelle A3).

Die mit den gleichen Parameterwerten berechneten p(x)-Schnitte sind in Abb.39 gezeigt. Bei 213,15 K werden die Experimente gut beschrieben; aus rechentechnischen Gründen liefert die Berechnung aber drei Teilbilder für die betrachtete Temperatur. Bei hohen Drücken wird der kritische Punkt recht gut reproduziert, die quantitative Aussage über den Verlauf der gesamten Mischungslücke bei hohen Drücken ist jedoch nur befriedigend (Abb.39a). Dagegen stimmt der Niederdruckbereich nahezu quantitativ mit dem Experiment überein (Abb.39b,c). Mit steigender Temperatur verkleinert sich das Flüssig-Flüssig-Koexistenzgebiet, welches an das Gas-Flüssig-Gleichgewicht grenzt, und verschwindet schließlich bei 232,8 K. Die Abb.39d und e vergleichen Experiment und Rechnung bei höheren Temperaturen; die gesamte Mischungslücke wird im Hochdruckbereich nur qualitativ von der Rechnung erfaßt. Eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment hat jedoch der kritische Punkt.

Benutzt man zur Anpassung der binären Daten a_{12} bzw. b_{12} einen anderen experimentellen Wert, so können sich die berechneten Phasendiagramme doch sehr entscheidend ändern. Bei einer Änderung des Wechselwirkungsparameters a_{12} um nur 0,4% verbindet die Rechnung bei 213,15 K schon beide ll-Koexistenzgebiete, während

Abb. 39 (a-e): Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Gleichung (□ exp., — Rechnung)

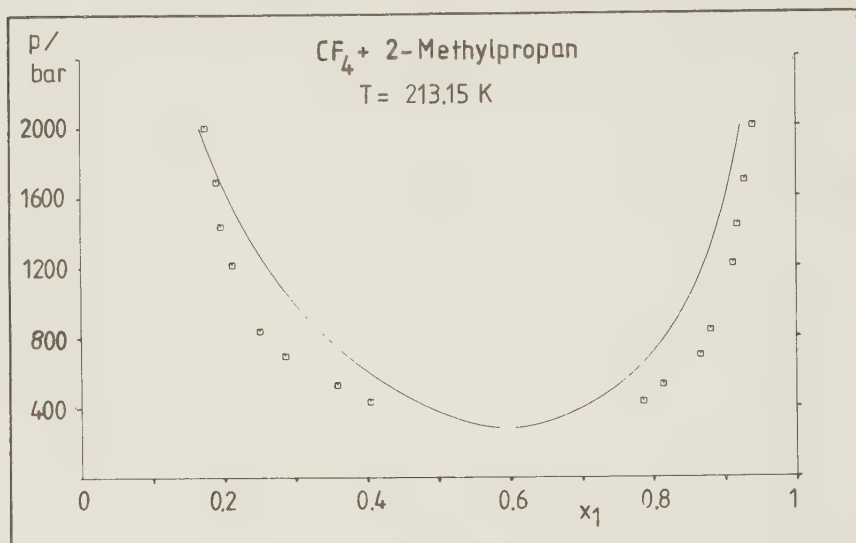


Abb. 39a

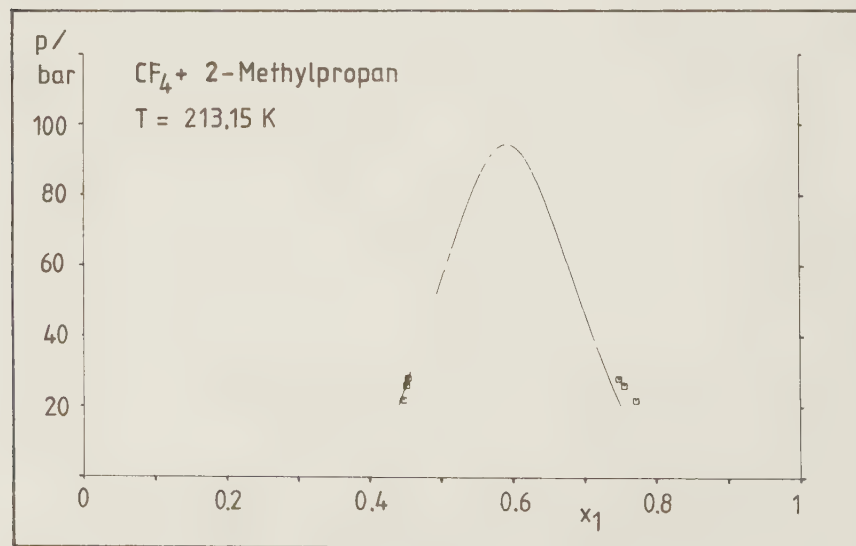


Abb. 39b

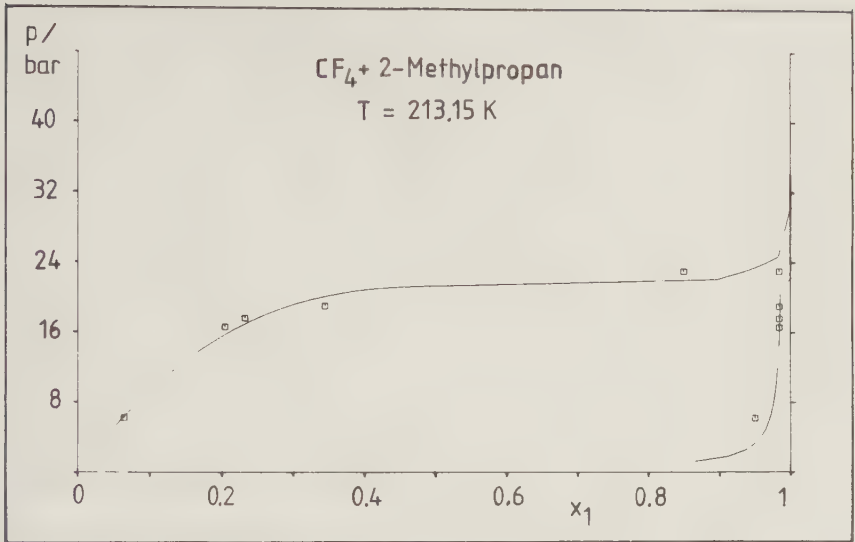


Abb. 39c

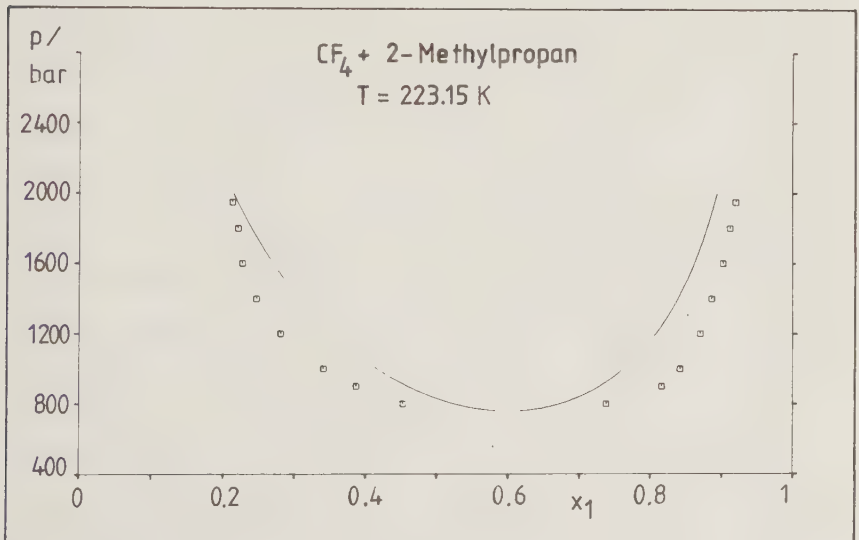


Abb. 39d

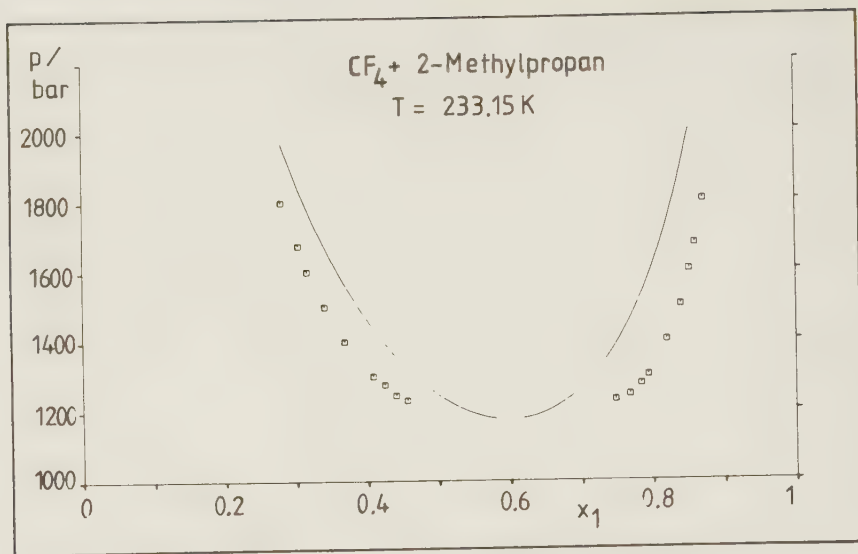


Abb. 39e

dieses im Experiment erst bei 212 K stattfindet. Tabelle A14 enthält die Parameterwerte aus dieser Berechnung; in Abb.40 sind die Berechnungen graphisch dargestellt.

Die Darstellungen 40a-c zeigen einen $p(x)$ -Schnitt bei 213,15 K; ausgehend von 200 MPa schnürt sich das Koexistenzgebiet bis ca. 20 MPa ein und weitet sich dann mit fallendem Druck wieder, um bei ca. 2,2 MPa auf die Dreiphasenlinie llg zu stoßen. Bei 223,15 K teilt sich die Mischungslücke; das Koexistenzgebiet, welches an das Gas-Flüssig-Gleichgewicht grenzt, weist einen kritischen Punkt bei 3,6 MPa auf (rechnerisch) (Abb.40d-f). Der nächste $p(x)$ -Schnitt wurde für 228,15 K berechnet; das Gas-Flüssig-Gleichgewicht bildet jetzt charakteristische Keulen, da die Dampfdruckkurve des CF₄ bereits bei 227,7 K und 3,743 MPa

Abb. 40 (a-k): Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Gleichung ($\square$ exp., — Rechnung)

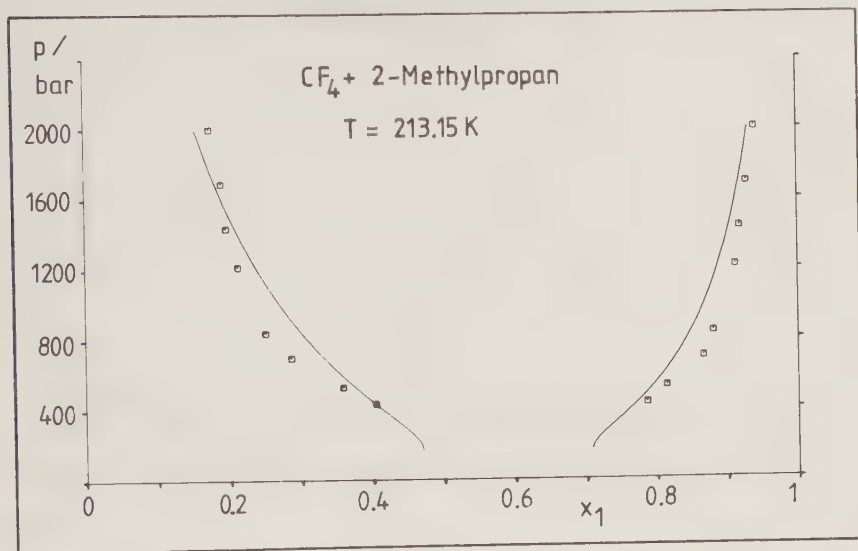


Abb. 40a

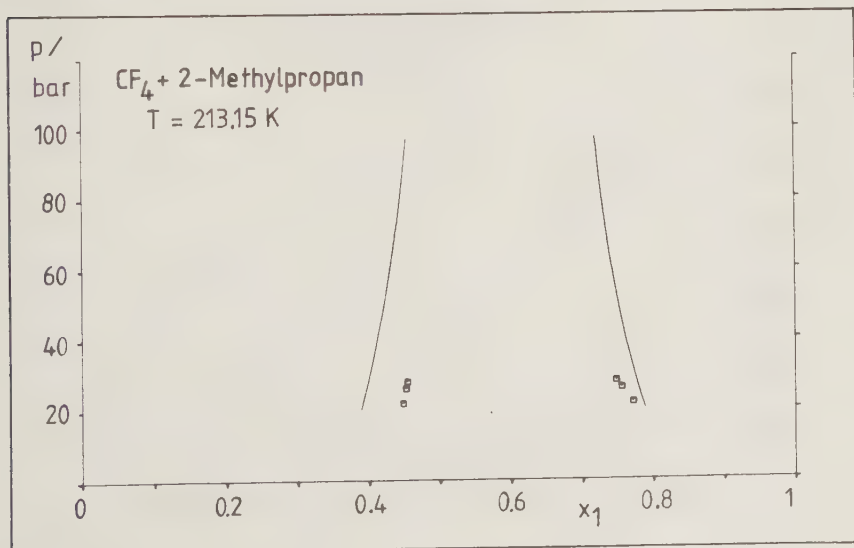


Abb. 40b

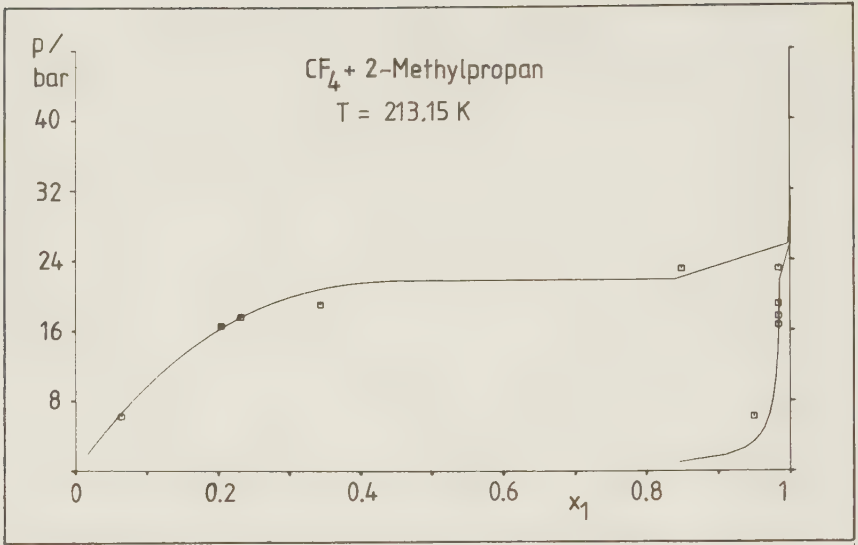


Abb. 40c

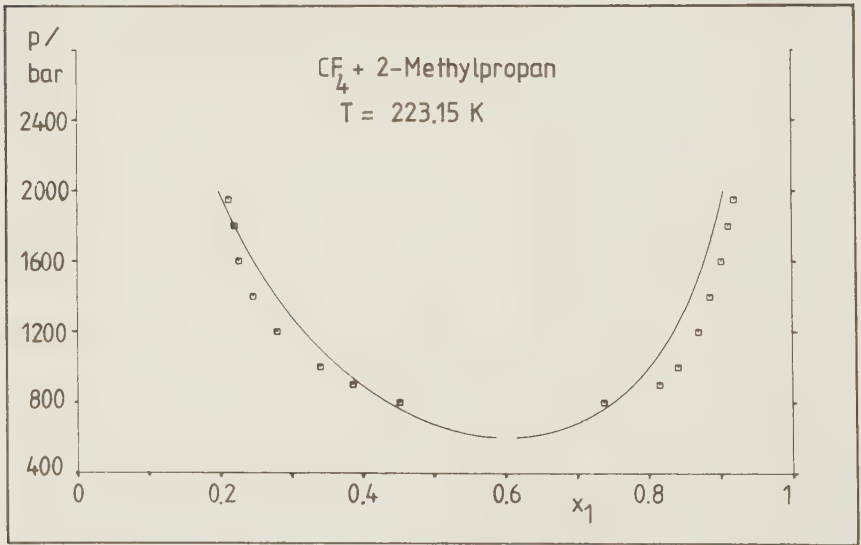


Abb. 40d

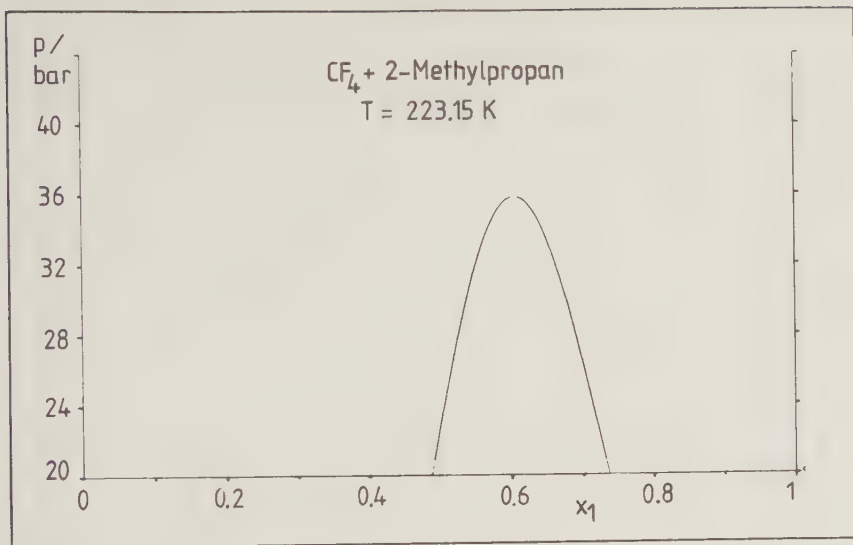


Abb. 40e

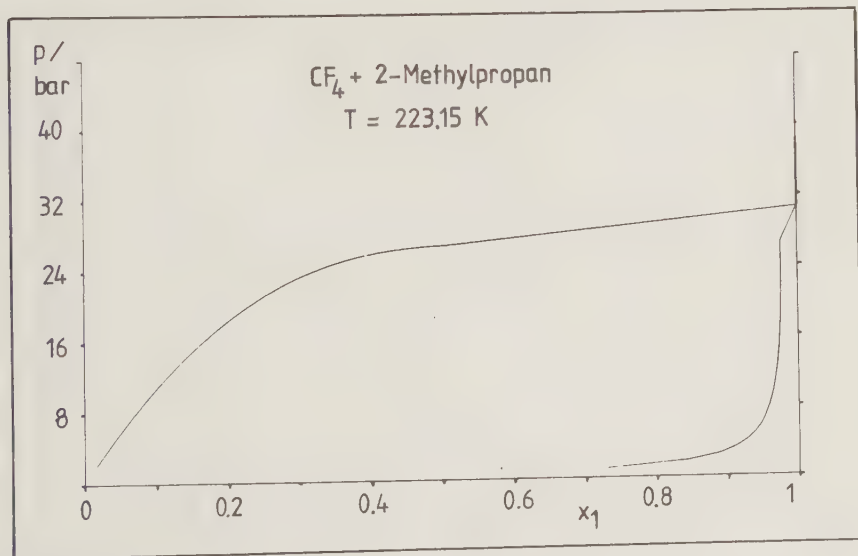


Abb. 40f

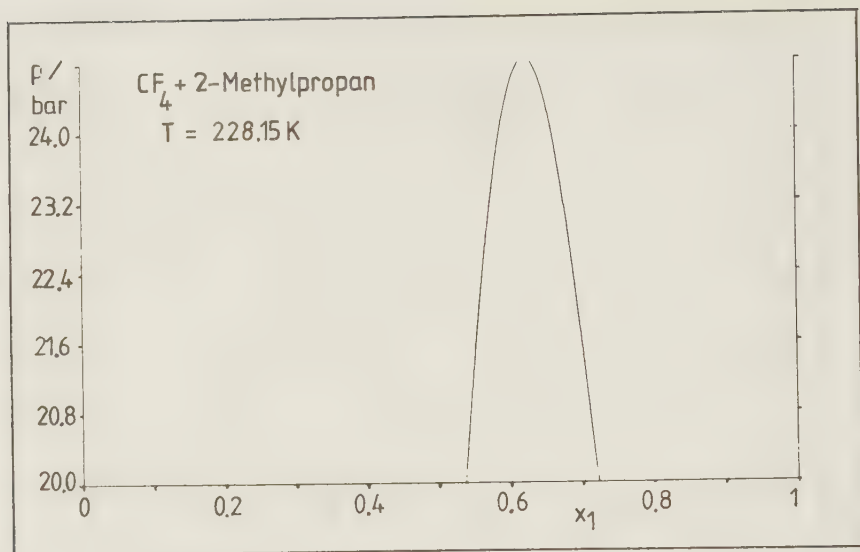


Abb. 40g

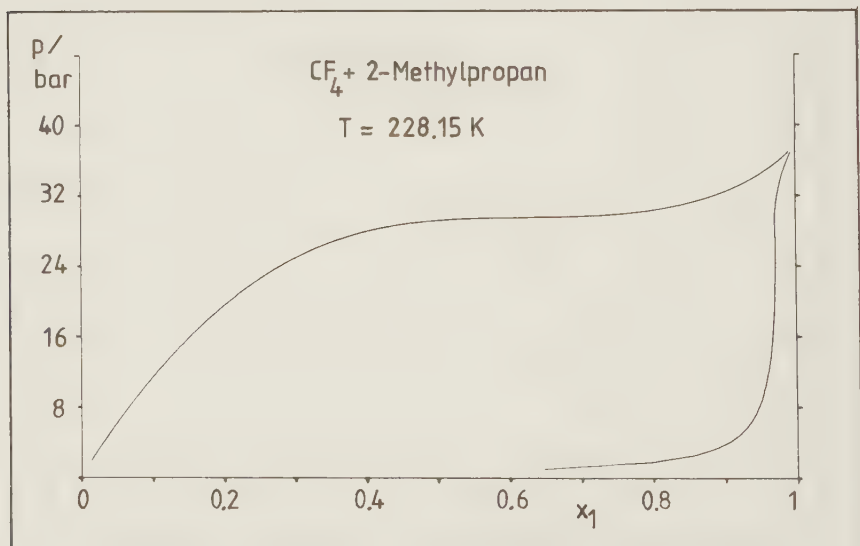


Abb. 40h

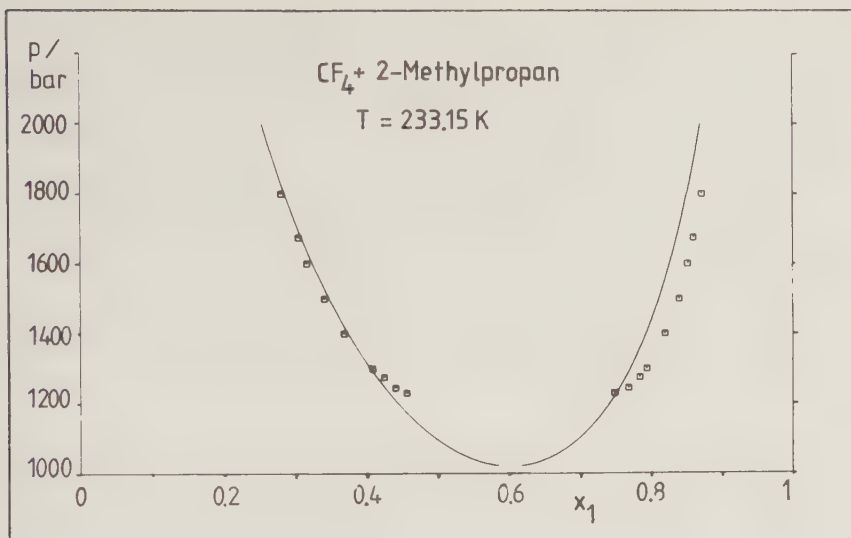


Abb. 40i

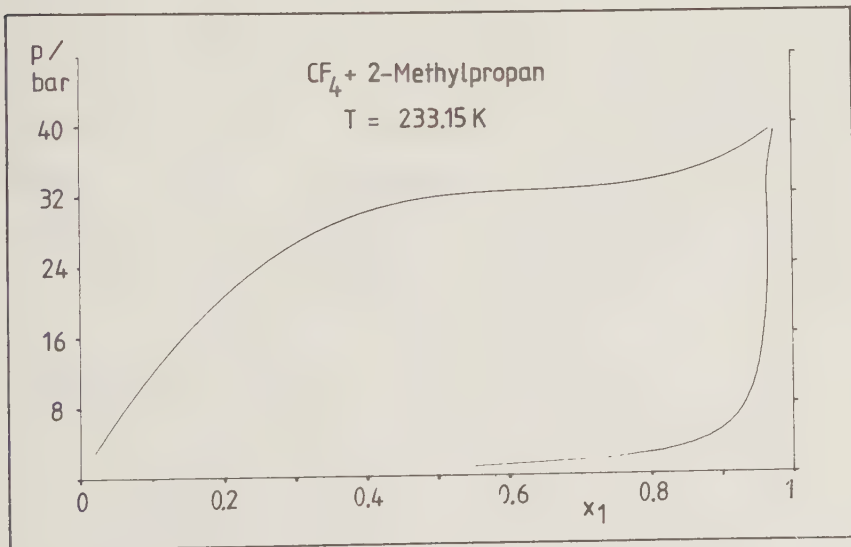


Abb. 40k

endete. Das angrenzende ll-Koexistenzgebiet ist schon deutlich kleiner und hat einen kritischen Punkt bei 2,48 MPa (Abb.40g-h). Bei 233,15 K (Abb.40i,k) schließlich ist das ll-Koexistenzgebiet im Niederdruckbereich verschwunden. Die Experimente können bei hohem Druck recht gut von der Rechnung wiedergegeben werden, Abweichungen gibt es nur für den berechneten kritischen Punkt; aus der großen Steigung der $p(T)$ -Isoplethen (10 MPa bei 2 K) und der Druckabweichung (Abb.40i) ergibt sich ein Temperaturfehler von ca. 1,5 K.

Auch aus der Deiters-Gleichung ergibt sich für das System CF_4 + 2-Methylpropan ein Flüssig-Flüssig-Gleichgewicht mit deutlichem Temperaturminimum auf der kritischen Kurve. Für 213,15 K erhält man ein analoges Ergebnis wie mit der Redlich-Kwong-Gleichung (Abb.40a-k); das Flüssig-Flüssig-Koexistenzgebiet reicht von 200 MPa bis an die Dreiphasenlinie llg, und bei Temperaturerhöhung spaltet sich das ll-Koexistenzgebiet zunächst in zwei Bereiche auf. Der kritische Endpunkt liegt in den Rechnungen bei 229 K, also auch bei höherer Temperatur als der kritischen Temperatur des reinen CF_4 . Abb.41a-c gibt die Ergebnisse der Berechnung für 213,15 K wieder. Die Parameterwerte der Deiters-Gleichung sind in Tabelle A15 zusammengestellt.

In Abb.42 sind Berechnungen der Exzeß-Gibbsenergie nach der Methode von Kohler und Neckel bei 15 MPa und 100 MPa für die kritische Entmischungstemperatur dargestellt. Das Maximum der $G_m^E(x)$ -Kurve liegt bei einer Zusammensetzung von $x(\text{CF}_4) = 0,52$; der berechnete Wert von 0,96 kJ/mol bei 15 MPa steigt auf 1,06 kJ/mol bei 100 mPa. Zum Vergleich sind ebenfalls Ergebnisse

mit dem Porter-Ansatz eingetragen; für eine äquimolare Mischung berechnen sich 0,88 kJ/mol bei 15 MPa (entsprechend Kohler und Neckel 0,96 kJ/mol) und 0,95 kJ/mol bei 100 MPa (entsprechend Kohler und Neckel 1,06 kJ/mol). Die Ergebnisse finden sich in Tabelle A18.

Abb. 41 (a-c): Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Deiters-Gleichung ($\square$ exp., — Rechnung)

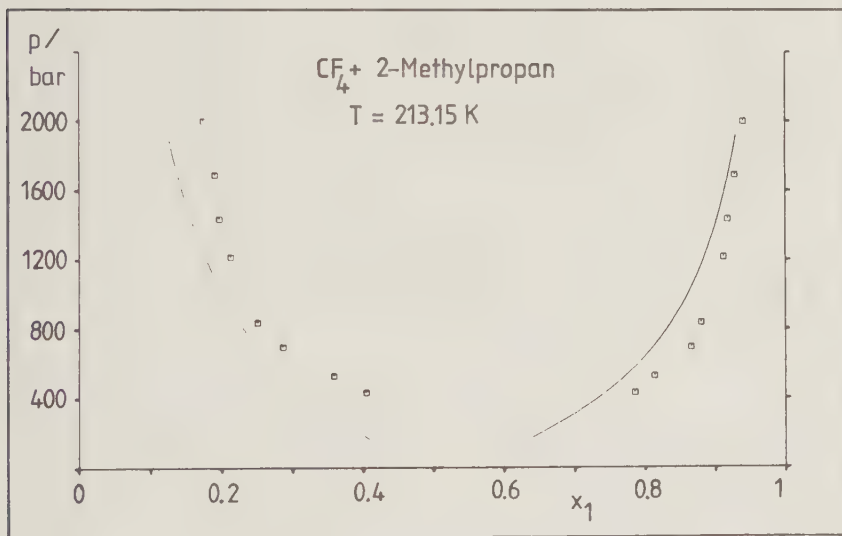


Abb. 41a

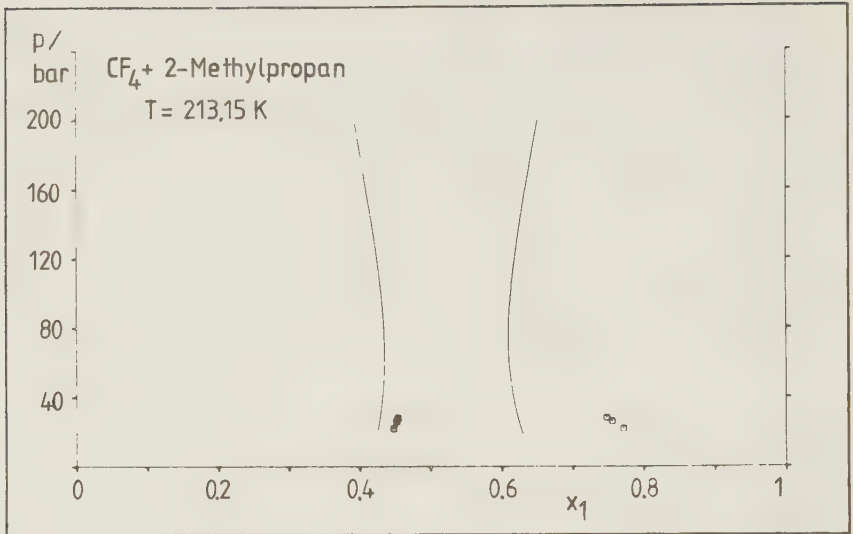


Abb. 41b

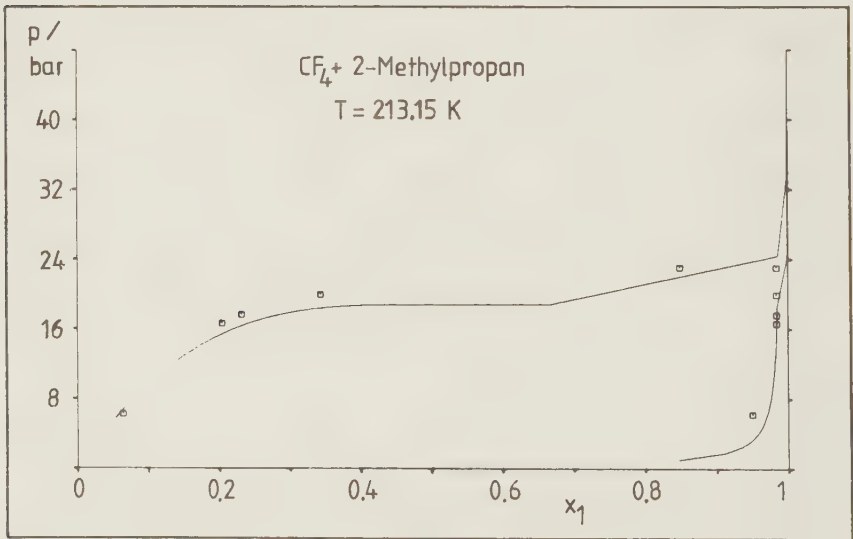


Abb. 41c

Abb. 42 (a-b): Berechnete Exzeß-Gibbsenergie für das System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ nach einer Methode von Kohler und Neckel ($\square$ Kohler, $+$ Porter)

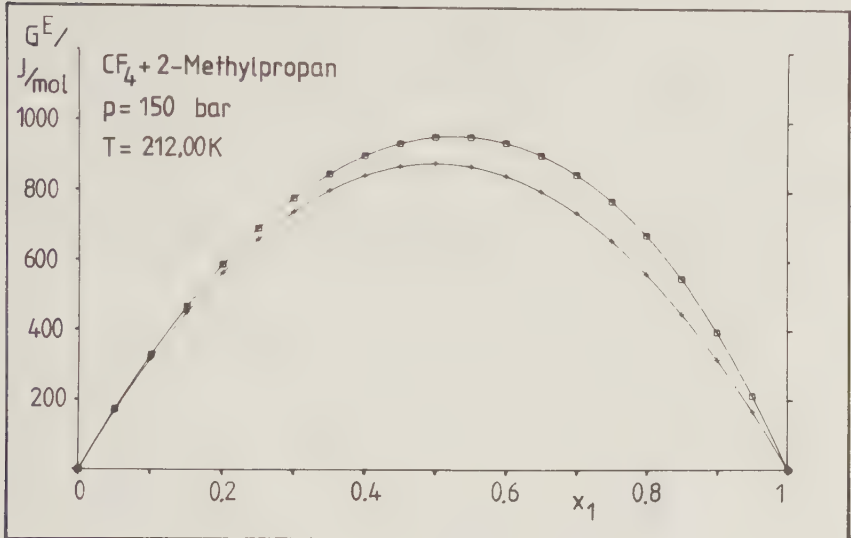


Abb. 42a

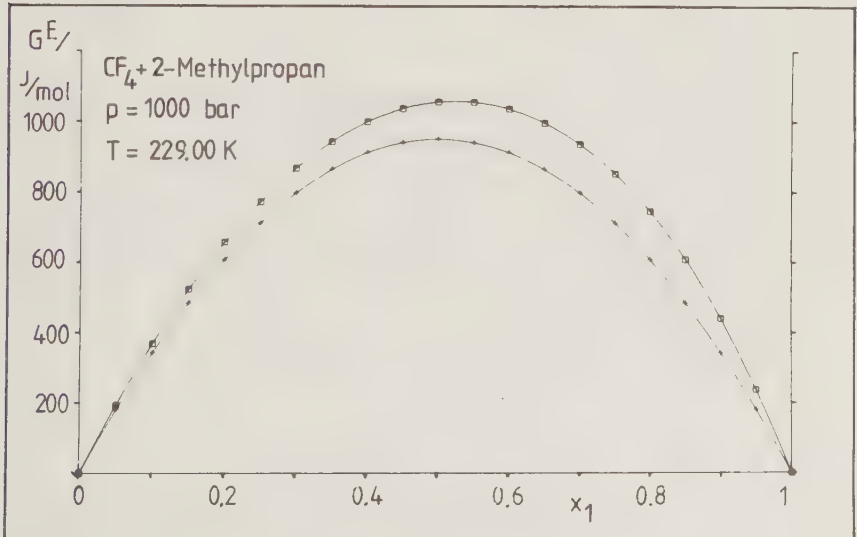


Abb. 42b

6.4.5. Die CF_4 -Familie

Abb. 43 zeigt die kritischen Kurven für binäre Tetrafluormethanmischungen. Die durchgezogenen Linien stellen aus experimentellen Daten ermittelte kritische Kurven dar, und zwar $\text{CF}_4 + \text{CH}_4$ (30), $\text{CF}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$ (32), $\text{CF}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ und $+n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ (34,35), $\text{CF}_4 + n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ bzw. $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$, cis-Dekalin, Tetralin und Squalan (38). Eingezeichnete Punkte sind experimentelle Ergebnisse von Mukherjee (36) und Mendonça (37). Die gestrichelten Kurven sind Rechnungen von Mendonça.

Die gemessene kritische Kurve für das System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ liegt zwischen den Kurven von $\text{CF}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$ und $\text{CF}_4 + n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. Die Einführung einer Verzweigung bei gleicher Summenformel erhöht demnach die Mischbarkeit. Kombiniert man Experiment und Rechnung, so endet die kritische Kurve für das System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ auf der Dreiphasenlinie llg und bildet somit kein Gas-Gas-Gleichgewicht der 2. Art.

Die kritischen Kurven der CF_4 -Mischungen mit Methan, Ethan, Propan und 2-Methylpropan gehören demnach zum Phasentyp der Flüssig-Flüssig-Entmischung; alle binären ($\text{CF}_4 + n\text{-Alkan}$)-Systeme mit Butan oder einem größeren Alkan müssen zu den Gas-Gas-Gleichgewichten 2. Art gezählt werden (siehe Abb.E2 bzw. E3 in der Einleitung).

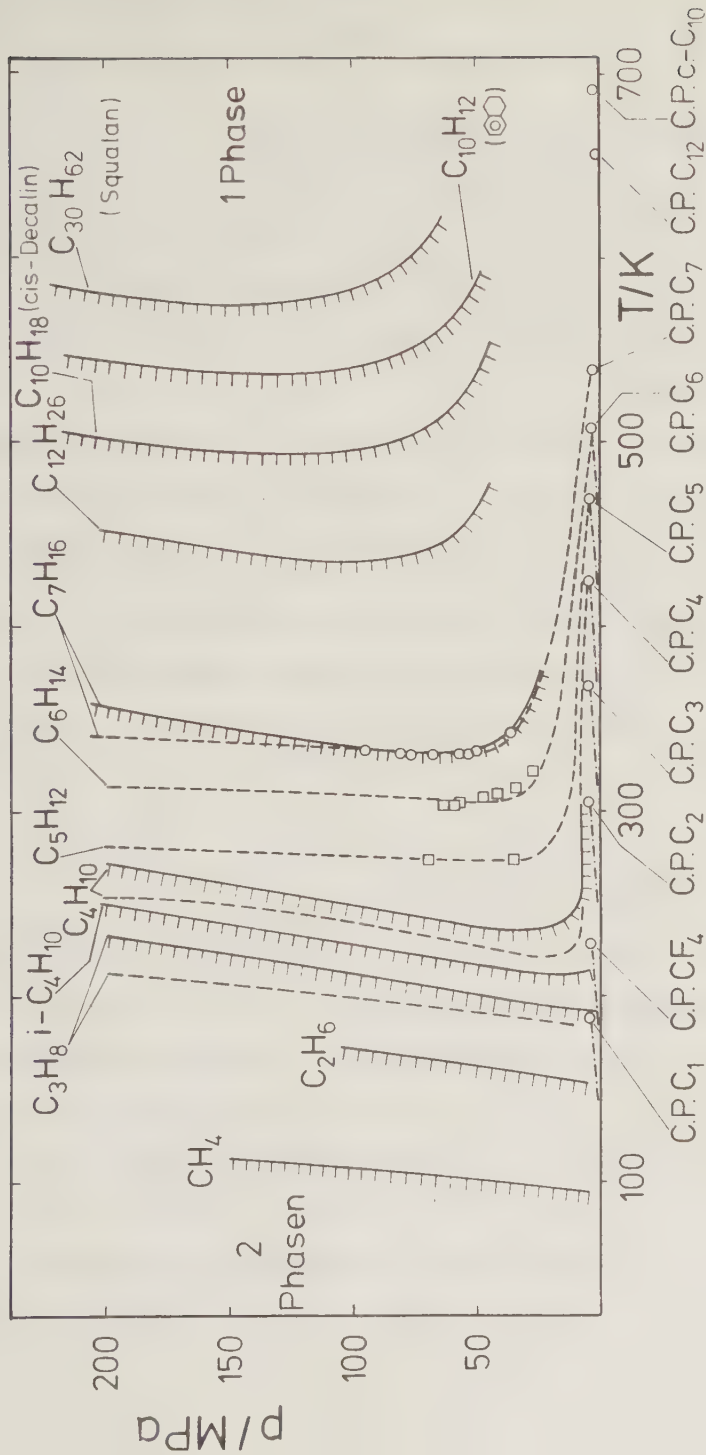


Abb. 43: Kritische Kurven binärer CF_4 + Kohlenwasserstoff-Systeme (— exp., --- berechnet (37))

7. Abschließende Diskussion und Ausblick

Die aufgeführten Berechnungen machen deutlich, daß das eingesetzte Rechenverfahren auf der Grundlage der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung und der Deiters-Zustandsgleichung in der Lage ist, sowohl kritische Kurven als auch isotherme $p(x)$ -Schnitte zu beschreiben.

Um bei den Stickstoffsystemen eine gute Wiedergabe der kritischen Kurve zu erzielen, mußten zusätzlich pVT-Daten der Alkane bei der Berechnung berücksichtigt werden. Schwierigkeiten gab es bei der Berechnung isothermer $p(x)$ -Schnitte für das System N_2 + Ethan, da die hier auftretenden hohen Dichten außerhalb des Gültigkeitsbereiches der Zustandsgleichungen liegen. Vergleicht man die bei der Berechnung der kritischen Kurven ermittelten Theta- und Zeta-Werte, so ergibt sich folgende Übersicht:

		Theta	Zeta
N_2 + C_2H_6	(diese Arbeit)	0,0054	-0,00716
N_2 + $n-C_5H_{12}$	(diese Arbeit)	0,0711	0,000
N_2 + $n-C_{10}H_{22}$	(38)	0,0742	-0,0298

Hierdurch werden andere Arbeiten (44,45) bestätigt, die zeigen konnten, daß ein System umso eher zu einer unterbrochenen kritischen Kurve neigt, je größer Theta wird; mit zunehmender Kettenlänge des Alkans vergrößert sich Theta. Der Wert von Zeta scheint von der Kettenlänge des Alkans unabhängig zu sein.

Ein ähnliches Bild ergibt sich für binäre CF_4 -Systeme:

		Theta	Zeta	Gleichung
$\text{CF}_4 + \text{CH}_4$	(44)	0,0572	-0,0486	RK
$\text{CF}_4 + \text{C}_3\text{H}_8$	(47)	0,05659	-0,07620	DE
$\text{CF}_4 + \text{n-C}_4\text{H}_{10}$	(47)	0,04256	-0,0383	DE
$\text{CF}_4 + \text{i-C}_4\text{H}_{10}$ (diese Arbeit)		0,1245	-0,0456	RK
$\text{CF}_4 + \text{n-C}_7\text{H}_{16}$	(38)	0,1502	-0,0441	RK

Während Theta mit wachsender Kettenlänge des Alkans zunimmt, liefert die Rechnung für Zeta bei allen Systemen einen fast konstanten Wert; die Parameterwerte der Deiters-Zustandsgleichung wurden aus Meßdaten von isothermen $p(x)$ -Diagrammen ermittelt und die Parameterwerte der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung aus experimentellen Daten der kritischen Kurve.

Bei den rechnerischen Ergebnissen der $p(x)$ -Diagramme für das System $\text{CF}_4 + 2$ -Methylpropan führt eine Änderung von a_{12} um nur ca. 0,4% zu einer großen Veränderung des $p(x)$ -Diagrammes (eine große Mischungslücke bzw. zwei getrennte Mischungslücken). Die kritischen Daten der reinen Komponenten aus der Literatur streuen aber bereits zum Teil um ca. 2% (Tabelle A3); hier erkennt man die Schwierigkeit, gemessene Phasengleichgewichte von Mischsystemen vernünftig über Berechnungen lediglich unter Verwendung von Reinstoffparametern beschreiben zu können.

Die in dieser Arbeit vorgestellte neue Meßapparatur hat sich ausgezeichnet bewährt; insbesondere ist es gelungen, mit derselben Meßzelle sowohl synthetische als auch analytische Messungen durchzuführen. So lassen sich beide Methoden geschickt kombinieren, um jeweils eine möglichst hohe Meßgenauigkeit zu erzielen.

Gegenüber der älteren, synthetischen Meßzelle konnte besonders die Genauigkeit der Temperatur- und Druckmessung wesentlich verbessert werden; der Einsatz einer dünnen Teflonscheibe als Dichtungsmaterial für die Saphire räumte früher bei tiefen Temperaturen auftretende Schwierigkeiten aus. Derzeit wird daran gearbeitet, die Temperaturkonstanz bei sehr tiefen Temperaturen mittels eines regelbaren Ventils für die Kühlmittelzufuhr zu verbessern.

Bei der systematischen Untersuchung der CF_4 -Mischungen ist geplant, das Phasenverhalten von $\text{CF}_4 + 2$ -Methylpropan im Druckbereich des Gas-Flüssig-Gleichgewichtes experimentell zu untersuchen, um zu überprüfen, ob die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen den Sachverhalt richtig wiedergeben. Weiterhin sind inzwischen in der Arbeitsgruppe Messungen am System $\text{CF}_4 + 2,2$ -Dimethylpropan (Neopentan) begonnen worden. Nach Abschluß der Messungen sollte ein interessanter Vergleich der gegenseitigen Löslichkeiten von CF_4 mit einem Alkan (z.B. Butan), einem verzweigten Kohlenwasserstoff (z.B. 2-Methylpropan) oder einem großen kugelförmigen Molekül (2,2-Dimethylpropan) möglich sein. Vermindert man die Mischbarkeit im System $\text{CF}_4 + 2$ -Methylpropan durch Zugabe von z.B. Butan, so wäre in dem so entstehenden ternären System ein trikritischer Punkt denkbar.

8. Anhang

Bestimmung der Exzeß-Gibbsenergie aus der Redlich-Kwong-Gleichung

Tabellen der Meßergebnisse

Tabellen der Parameterwerte für die Zustandsgleichungen

Kritische Daten der verwendeten Reinstoffe

Bestimmung der Exzeß-Gibbsenergie aus der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

Die Berechnung erfolgt über einen isothermen Kreisprozeß, der von van Laar vorgeschlagen wurde. Vorausgesetzt wird eine reguläre Lösung ($S^E = V^E = 0$); dann ergibt sich für $T = \text{const}$:

$$G^E = U^E \quad 8.-1$$

Die Innere Energie ist eine Zustandsfunktion; damit ergibt sich die Änderung der Inneren Energie als Summe der einzelnen Energieänderungen. Der erste Schritt des Kreisprozesses ist eine isotherme Verdampfung (oder Expansion) beider reinen Komponenten, der Dampf wird als ideales Gas betrachtet, und nach dem Mischvorgang erfolgt eine isotherme Kompression der Gasmischung.

Für die isotherme Volumenabhängigkeit der Inneren Energie gilt die Gleichung

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad 8.-2$$

Das pVT-Verhalten soll mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung beschrieben werden:

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T} V(V+b)} \quad 8.-3$$

Daraus leitet sich ab

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} + \frac{a}{2 \cdot T^{3/2} V(V+b)} \quad 8.-4$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{3a}{2\sqrt{T} V(V+b)} \quad 8.-5$$

Betrachtet man den ersten Schritt des Kreisprozesses, so folgt für eine Mischung aus x_1 mol der Komponente 1 (und x_2 mol der Komponente 2):

$$\begin{aligned} x_1 (U_{\text{ideal}} - U)_1 &= \int_{V_1}^{\infty} \frac{3a x_1}{2\sqrt{T} V(V+b)} dV \\ &= \frac{3a_1 x_1}{2\sqrt{T}} \frac{1}{V_1} \ln \frac{V_1}{V_1 + b_1} \end{aligned} \quad 8.-6$$

Über Partialbruchzerlegung läßt sich das Integral lösen:

$$x_1 (U_{\text{ideal}} - U)_1 = - \frac{3a_1 x_1}{2\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{b_1} \ln \frac{V_1}{V_1 + b_1}$$

Analog gilt für Komponente 2:

8.-7

$$x_2 (U_{\text{ideal}} - U)_2 = - \frac{3a_2 x_2}{2\sqrt{T}} \cdot \frac{1}{b_2} \ln \frac{V_2}{V_2 + b_2}$$

Die Änderung der Inneren Energie für diesen ersten Schritt des Kreisprozesses resultiert aus der Summe der Einzelbeträge:

$$\Delta U_I = - \frac{3a_1 x_1}{2\sqrt{T}} \frac{1}{b_1} \ln \frac{V_1}{V_1 + b_1} - \frac{3a_2 x_2}{2\sqrt{T}} \frac{1}{b_2} \ln \frac{V_2}{V_2 + b_2} \quad 8.-8$$

Das Molvolumen darf nach van der Waals weit unterhalb der kritischen Temperatur durch die Konstante b ersetzt werden.

Der isotherme Mischvorgang der Gase bei sehr kleinem Druck ändert die Innere Energie nicht.

$$\Delta U_{II} = 0$$

8.-9

Anschließend wird die Gasmischung isotherm komprimiert. Als Energieänderung folgt aus Gleichung 8.-5

$$\Delta U_{III} = - \frac{3a_m}{2\sqrt{T} b_m} \ln \frac{1}{2} \quad (\text{wenn } V_m = b_m) \quad 8.-10$$

Die Konstanten a_m und b_m ergeben sich aus den bekannten Mischungsregeln für die Redlich-Kwong-Zustandsgleichung (siehe Kap.6.2.1.). Die Exzeß-Gibbsenergie berechnet sich aus:

$$G^E = \Delta U_I + \Delta U_{II} + \Delta U_{III} \quad 8.-11$$

Tabelle A1: Dampfdruckdaten von Ethan und 2-Methylpropan
(entnommen aus API (17))

P/mm Hg	T/°C	
	C ₂ H ₆	i-C ₄ H ₁₀
10	-142,82	-87,7
20	-136,62	-79,0
30	-132,67	-73,4
40	-129,7	-69,3
50	-127,31	-65,91
60	-125,28	-63,07
80	-121,94	-58,40
100	-119,24	-54,62
150	-114,039	-47,34
200	-110,104	-41,84
250	-106,898	-37,36
300	-104,173	-33,55
400	- 99,665	-27,26
500	- 95,981	-22,12
600	- 92,840	-17,74
700	- 90,087	-13,91
720	- 89,574	-13,19
740	- 89,071	-12,49
750	- 88,824	-12,15
760	- 88,580	-11,81
770	- 88,338	-11,47
780	- 88,098	-11,14
800	- 87,626	-10,48

Tabelle A2: Experimentelle Daten des Systems $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_2\text{H}_6$

x = 0,129		x = 0,170		x = 0,176	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
186,24	110,7	194,31	107,5	188,73	110,6
165,16	107,3	196,37	110,9	177,17	106,7
165,05	108,2	183,69	109,4	179,00	109,3
141,45	104,7	168,48	104,6	161,04	105,8
141,45	105,4	168,60	107,9	161,61	107,1
121,26	103,5	147,76	102,6	150,52	106,0
100,46	99,7	149,70	105,8	139,50	103,3
100,12	101,0	129,52	101,3	139,62	104,6
77,09	96,8	130,79	103,6	120,45	101,4
77,09	98,1	111,04	100,0	120,23	102,4
55,88	94,8	112,18	101,6	100,46	98,7
55,88	95,8	93,44	97,5	100,46	100,7
40,06	92,6	94,59	99,5	87,52	98,9
40,06	93,8	72,72	95,1	75,37	96,0
38,70	94,1	73,41	97,4	76,06	98,1
21,11	90,7	47,92	92,0	49,65	94,4
21,11	92,1	48,03	94,6	29,78	90,8
10,34	89,2	40,51	93,4	29,78	92,2
10,34	90,8	27,81	93,4	17,29	92,2
		28,05	92,2	11,85	94,0
		15,90	91,8	3,97	98,9
		9,53	93,5		
		3,51	95,2		

Tabelle A2: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_2\text{H}_6$

x = 0,207		x = 0,397		x = 0,411	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
192,60	108,8	190,43	105,5	181,17	106,1
192,94	110,3	190,89	108,6	167,11	104,0
177,17	106,5	180,15	104,5	151,42	103,0
178,43	108,7	178,43	107,3	140,99	103,5
166,88	105,5	162,76	103,1	127,92	104,0
168,48	107,6	161,84	105,6	112,64	104,7
163,33	105,9	145,92	103,3	97,36	105,6
163,22	106,4	121,96	104,6	84,47	106,3
145,20	104,7	110,35	105,6	72,26	107,7
130,50	103,1	96,78	106,4	50,23	111,1
100,46	98,3	81,13	107,3	37,75	113,6
101,61	99,7	63,96	108,9	24,92	118,5
80,20	96,1	49,76	111,3	16,25	123,8
81,24	97,3	37,29	113,8	11,39	128,0
59,11	93,5	23,19	119,0	8,26	136,1
59,34	95,1	13,47	125,6	7,45	146,1
51,15	93,1	8,95	132,3	7,91	154,6
51,15	94,3	7,10	140,7	8,61	164,7
36,20	92,5	6,87	150,1		
28,70	91,6	8,03	162,0		
19,26	92,9				
19,60	92,3				
14,63	94,4				
11,74	95,4				

Tabelle A2: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1 - x) \text{C}_2\text{H}_6$

$x = 0,416$		$x = 0,532$		$x = 0,668$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
154,71	102,5	189,29	103,3	199,56	106,5
154,06	106,0	189,40	108,4	199,68	108,9
140,53	102,9	179,57	103,7	187,34	107,7
140,53	103,9	179,80	107,5	180,83	105,0
117,70	103,8	169,05	104,1	181,29	106,5
117,70	104,7	169,05	106,1	164,93	105,2
102,99	105,1	156,81	105,2	164,93	105,4
89,42	105,9	148,21	105,4	150,96	105,6
75,83	107,0	135,03	105,9	151,08	105,8
61,07	109,6	122,64	106,5	131,70	106,3
46,30	112,3	105,29	107,6	106,78	107,7
32,32	115,9	91,95	108,8	81,01	109,9
19,72	121,9	75,14	110,3	60,84	112,5
12,31	129,0	60,15	112,6	45,15	115,3
8,49	136,3	47,57	114,6	29,78	120,3
7,56	149,0	35,33	118,2	19,72	126,7
8,26	158,9	24,58	123,1	13,47	135,1
		17,75	127,9	10,81	145,4
		17,75	128,5	9,19	156,7
		13,47	134,6		
		13,47	134,8		
		11,15	141,2		
		11,15	141,5		
		10,23	151,8		
		10,23	157,6		
		11,27	169,0		

Tabelle A2: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1 - x) \text{C}_2\text{H}_6$

x = 0,651		x = 0,668		x = 0,715	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
204,13	106,4	203,24	109,0	190,89	105,1
204,70	107,6	200,71	109,5	190,89	107,3
194,43	105,5	184,03	104,5	178,32	104,4
194,66	106,8	184,26	107,3	178,55	106,3
181,06	104,8	169,17	104,1	164,59	105,1
181,17	105,7	168,94	105,6	164,48	105,6
169,28	104,9	151,77	105,4	154,97	105,3
169,28	104,9	151,77	105,9	154,86	105,9
156,35	105,5	160,35	105,3	141,68	106,1
139,85	106,0	160,35	105,6	118,62	107,4
121,37	106,9	140,99	105,8	101,03	108,0
101,49	108,0	140,99	106,1	81,93	109,4
81,82	109,7	125,74	107,0	66,61	110,3
64,99	111,7	125,85	106,7	49,76	113,2
50,11	114,6	125,85	106,8	38,10	116,0
34,40	118,7	106,09	107,6	28,28	119,7
19,83	126,8	106,09	107,7	20,41	124,3
13,47	136,1	81,93	109,6	15,21	131,4
11,27	145,8	62,23	111,9	15,21	132,4
		45,38	114,9	16,59	130,5
		30,82	119,7	13,24	138,4
		18,45	128,5	11,74	147,6
		14,05	134,9	11,85	159,2
		12,27	144,7		
		11,50	155,2		
		11,85	164,5		

Tabelle A2: (Fortsetzung) $x N_2 + (1 - x) C_2H_6$

x = 0,800		x = 0,821		x = 0,913	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
198,42	104,7	197,50	97,9	198,31	101,9
196,03	105,8	180,00	104,2	198,65	104,3
196,60	106,5	161,02	102,7	183,46	101,3
180,49	103,8	142,20	101,6	183,46	102,3
179,46	105,3	132,39	101,8	170,65	100,5
159,55	102,0	120,80	102,3	170,88	101,8
158,41	103,4	104,37	102,6	152,45	99,7
145,00	102,0	84,93	103,7	152,91	100,3
140,65	101,3	95,51	103,0	140,99	98,2
140,42	102,6	68,57	105,4	141,34	100,0
136,10	102,2	54,61	107,1	131,01	97,8
120,91	102,3	44,57	109,1	131,36	99,0
120,68	101,2	35,33	111,9	121,60	97,2
102,18	103,1	24,92	116,8	122,06	98,2
102,18	103,4	14,40	123,6	110,81	96,6
82,05	104,9	10,00	131,1	111,04	97,6
66,15	106,3	9,30	142,7	96,20	94,6
50,34	108,5	10,46	155,5	96,66	97,0
37,52	111,1	10,92	164,5	82,97	95,1
24,34	116,0			83,31	95,9
14,86	123,9			72,14	92,9
12,54	130,9			72,72	95,8
11,96	139,3			65,52	95,5
11,15	146,4			60,03	95,0
11,27	156,3			49,30	97,3
				39,72	98,1
				29,90	99,8
				19,49	103,3
				10,34	109,1
				6,29	117,4
				5,02	126,8
				6,64	140,3
				7,80	149,5

Tabelle A2: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1 - x) \text{C}_2\text{H}_6$

x = 0,928		x = 0,964	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
186,20	100,3	182,66	92,1
152,50	98,4	182,32	94,3
122,64	96,5	163,01	93,6
122,64	96,9	162,50	91,3
109,31	96,0	131,93	90,7
99,77	95,5	132,85	92,6
84,12	94,8	107,62	89,2
72,37	94,1	108,02	91,4
52,88	93,5	82,28	87,9
43,65	94,6	82,39	90,7
28,16	96,9	61,28	87,3
18,10	100,5	61,65	89,9
15,09	102,1	30,59	86,0
11,15	104,4	31,17	88,5
8,95	105,4	10,23	86,4
5,37	108,7	10,58	88,5
3,86	115,9		

Tabelle A3: Kritische Daten der Reinstoffe

	p_c/MPa	T_c/K	$\rho_c/\text{g cm}^{-3}$	Literatur
N_2	3,3999	126,20	0,31403	(19) (67)
C_2H_6	4,8798	305,43	0,203	(17)
	4,8839	305,42	0,2056	(19) (68)
	4,8798	305,43	0,203	(72)
$i\text{-C}_4\text{H}_{10}$	3,6477	408,13	0,221	(17)
	3,72	408,13	0,221	(19) (69)
	3,6477	408,13	0,221	(70)
	3,6306	407,851	0,227	(71)
	3,6477	408,13	0,221	(72)
$n\text{-C}_5\text{H}_{12}$	3,369	469,7	0,237	(17)
	3,369	469,65	0,237	(72)
CF_4	3,743	227,70	0,633	(19)
	3,7389	227,55	0,630	(72)

Tabelle A4: Konstanten der Simon-Gleichung und Schmelzdruckdaten

Simon-Gleichung: $\frac{p - p_0}{a} = \left(\frac{T}{T_0}\right)^{c-1}$

	a/bar	c/bar K ⁻¹	T ₀ /K	Literatur
N ₂	1606,56	1,7910	63,1604	(40)
C ₂ H ₆	2753,636	2,033	90,35	berechnet mit Daten aus (41)
n-C ₅ H ₁₂	6600	1,649	143,5	(46)

Anm.: p₀ vernachlässigbar klein

	p/MPa	T/K
n-C ₅ H ₁₂ (46)	20	146,12
	40	148,71
	60	151,28
	80	153,81
	100	156,32
	120	158,80
	140	161,26
	160	163,69
	180	166,10
	200	168,49
C ₂ H ₆ (41)	0,32	90,40
	4,26	91,03
	10,30	92
	16,67	93
	23,09	94
	32,85	95,5

Tabelle A5: Experimentelle Daten der Dreiphasenlinie lls für das System N_2 + Ethan

p/MPa	T/K	
176,0	105,0	kritischer Endpunkt
150,0	102,5	
120,0	100,0	
100,0	98,4	
80,0	96,7	
50,0	94,1	
30,0	92,5	
12,5	91,1	
0,276	89,9	extrapoliert

Tabelle A6: p(T)-Daten der kritischen Kurve für das System N_2 + Ethan

p/MPa	T/K
170	105,1
150	105,7
140	106,1
120	106,9
100	108,1
80	109,9
60	112,5
40	116,8
20	127,0
15	133,1
13,2	138,4
11,8	147,6

Tabelle A7: Experimentelle Daten des Systems $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{ C}_5\text{H}_{12}$

x = 0,460		x = 0,501		x = 0,503	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
181,10	186,0	187,23	195,7	187,92	196,9
158,41	188,9	187,23	195,4	172,71	198,3
141,91	191,2	187,00	195,4	151,42	200,6
130,33	193,8	172,00	196,9	129,75	204,4
120,57	196,2	161,04	198,5	110,23	209,7
104,37	201,5	135,26	202,6	94,36	215,9
90,45	206,5	115,86	207,3	81,59	223,4
75,48	214,5	98,51	212,9	68,68	232,9
57,04	229,7	84,70	220,6	54,27	250,7
53,80	233,1	84,70	220,3	45,03	269,8
45,61	247,1	69,49	231,6	38,56	257,0
40,99	257,9	54,96	248,8	36,25	246,3
36,95	271,1	44,34	270,2	33,80	237,0
32,55	291,4	40,53	280,8		
30,40	307,3	36,02	294,4		
		32,20	310,7		

Tabelle A7: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_5\text{H}_{12}$

$x = 0,587$		$x = 0,604$		$x = 0,923$	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
192,71	211,9	196,37	213.	193,40	219,86
179,12	213,1	178,43	215,2	186,20	220,81
157,84	215,4	158,29	217,6	177,52	222,13
139,50	218,4	138,93	220,9	168,02	223,68
120,00	223,1	120,69	225,6	158,41	225,47
118,73	221,6	100,35	232,9	149,02	227,48
97,36	231,5	79,74	245,4	136,87	230,24
79,51	242,9	65,22	257,6	128,61	232,67
60,0	263,0	55,77	274,6	150,05	226,86
48,61	281,5	47,20	292,1	106,67	224,45
46,19	288,0	42,30	303,7	99,08	240,92
44,22	293,5	39,88	310,9	89,19	250,67
39,52	304,8			79,80	258,05
				71,10	266,98
				62,57	277,46
				54,73	291,57
				50,80	299,32
				50,69	299,22
				45,26	313,02
				43,30	318,63

Tabelle A7: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_5\text{H}_{12}$

x = 0,797		x = 0,754		x = 0,767	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
196,59	220,2	183,35	222,1	193,68	220,58
169,97	224,4	133,77	232,1	184,37	222,3
159,67	225,6	115,75	237,2	170,54	224,5
185,29	221,5	102,76	242,9	154,74	227,3
143,06	228,9	91,03	249,8	140,42	230,2
124,36	234,1	81,47	254,6	126,77	234,2
107,13	240,4	81,70	256,7	110,92	239,7
94,02	247,8	70,41	267,6	94,94	247,3
79,28	258,6	60,73	279,3	83,08	255,5
68,91	269,1	54,61	291,2	72,49	264,9
68,91	268,5	49,30	303,1	62,46	277,9
61,42	277,9	46,88	309,1	55,88	288,9
54,61	290,3			51,27	298,4
46,88	307,9			46,76	309,3
46,65	308,6				

Tabelle A7: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_5\text{H}_{12}$

x = 0,776		x = 0,787		x = 0,797	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
202,30	219,4	197,74	220,3	194,77	220,2
201,39	219,9	196,94	220,5	181,40	221,3
183,92	222,3	192,49	220,9	160,93	225,3
167,79	224,8	180,0	222,7	136,87	230,4
149,82	228,1	164,48	225,2	122,52	235,0
149,93	228,2	149,02	228,3	100,12	244,5
131,47	233,1	125,74	234,6	85,39	253,6
110,58	239,7	101,73	244,4	71,91	265,7
95,86	247,1	88,03	252,5	62,11	278,7
81,82	257,2	74,10	264,2	55,54	289,0
67,65	271,1	63,15	277,4	51,38	297,2
59,57	283,2	55,77	290,0	47,34	307,6
51,49	298,2	48,15	305,6		
47,52	308,2				

Tabelle A7: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_5\text{H}_{12}$

x = 0,814		x = 0,837		x = 0,844	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
193,20	221,35	189,17	221,0	196,71	215,2
180,50	223,35	182,50	221,9	180,95	216,9
166,54	225,95	175,92	223,0	160,24	222,4
166,19	226,07	166,99	224,5	160,35	222,5
160,24	227,10	163,56	225,0	170,31	220,6
149,93	229,11	147,18	228,3	140,19	226,9
149,48	229,28	120,57	236,2	183,23	219,3
139,85	231,63	100,23	244,9	124,01	232,8
129,06	234,47	86,42	253,5	105,75	239,8
128,72	234,64	68,22	271,2	95,40	244,9
121,03	237,28	53,57	293,8	85,27	251,1
109,20	241,96	53,57	293,6	69,26	265,2
100,12	246,33	44,92	314,1	55,65	283,3
85,50	255,93	45,26	313,2	49,65	293,2
81,24	259,31				
71,34	268,95				
63,73	278,54				
58,65	286,86				
51,61	300,14				
45,84	314,30				

Tabelle A7: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1-x) \text{C}_5\text{H}_{12}$

x = 0,855		x = 0,870		x = 0,923	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
193,06	220,2	184,95	219,8	191,00	212,65
192,37	220,6	171,23	221,7	175,34	214,43
179,00	222,4	154,74	225,1	165,39	215,65
163,68	224,9	137,21	229,0	156,00	216,99
163,68	224,8	120,11	234,3	147,76	218,42
139,50	230,1	100,81	242,4	136,87	220,58
115,98	237,2	84,35	252,1	129,64	222,88
102,19	243,6	74,91	259,8	121,37	224,87
84,24	254,4	60,84	275,8	115,63	227,08
69,03	268,5	53,80	286,5	110,12	228,49
60,96	278,8	46,07	301,5	110,23	228,27
46,53	305,7	42,00	310,7	98,04	232,75
				90,57	237,28
				75,60	247,17
				78,25	243,85
				66,03	253,0
				56,92	263,31
				49,53	272,73
				42,49	284,76
				37,41	298,57
				31,05	312,00

Tabelle A7: (Fortsetzung) $x \text{ N}_2 + (1 - x) \text{C}_5\text{H}_{12}$

x = 0,938		x = 0,971	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
193,51	204,7	183,69	184,7
182,09	206,5	173,97	185,1
163,56	208,4	174,09	185,2
141,80	211,6	173,86	184,6
112,76	220,5	189,17	183,3
118,04	218,6	181,52	184,9
93,21	227,3	181,29	184,4
76,17	236,7	181,52	184,9
76,06	236,4	171,46	185,3
65,92	245,0	161,50	186,8
54,04	258,0	153,94	187,3
54,15	258,4	150,39	187,8
43,65	271,6	144,43	188,4
37,18	284,1	138,47	189,4
36,48	285,1	127,69	190,7
35,91	285,3	119,31	192,1
30,59	300,9	110,46	194,0
26,89	309,5	101,15	195,9
26,77	306,5	93,44	198,8
25,15	315,0	84,58	201,2
		84,58	201,5
		74,56	207,2
		78,13	204,5
		69,26	208,8
		61,76	211,6
		51,50	222,5
		53,57	219,2
		53,46	219,0
		46,42	228,6
		38,90	241,1
		35,79	250,1
		29,20	267,9
		24,34	278,0
		19,49	295,7
		17,10	306,9

Tabelle A8: Experimentelle Daten der Dreiphasenlinie lsg
für das System N_2 + Pentan

p/MPa	T/K
139,4	158,5
114,1	155,7
102,5	155,3
75,4	151,4
62,2	150,1
37,4	147,1
18,2	145,0

Tabelle A9: p(T)-Daten der kritischen Kurve für das System
 N_2 + Pentan

p/MPa	T/K
193,2	221,3
180,5	223,3
166,5	225,9
149,9	229,1
121,0	237,2
100,1	246,3
90,8	252,8
74,4	266,8
66,2	277,4
52,5	302,5

Tabelle A10: Experimentelle Daten des Systems



x = 0,200		x = 0,211		x = 0,222	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
193,74	212,9	195,80	218,7	188,83	220,0
180,37	210,5	195,57	218,5	188,72	219,8
162,53	207,8	179,23	215,4	170,99	216,8
144,66	204,7	164,82	213,0	152,22	213,8
129,98	202,1	148,21	209,9	133,31	210,8
111,50	198,9	134,11	207,1	116,67	207,8
90,91	195,1	113,68	203,1	97,13	204,1
69,95	191,2	87,80	197,9	69,26	198,7
49,76	187,6	72,14	194,8	48,03	194,8
27,35	183,7	52,07	190,9	33,59	191,9
15,44	181,8	31,51	187,0	20,76	189,9
8,03	181,0	20,53	184,8	16,59	189,5
3,05	180,3	13,01	184,1	10,92	189,4
1,77	180,7	2,35	182,9	4,50	188,4
0,73	184,3			1,85	188,2
				0,90	187,9

Tabelle A10: (Fortsetzung) $x \text{ CF}_4 + (1-x) \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$

x = 0,243		x = 0,342		x = 0,380	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
196,60	235,5	190,50	241,7	192,20	245,9
181,52	232,5	167,22	237,0	181,70	243,4
165,73	229,3	146,00	232,8	168,51	240,6
148,79	225,9	128,50	229,0	151,32	236,8
135,60	223,3	112,50	226,7	135,48	233,2
111,04	218,2	101,20	223,2	120,53	229,8
86,19	213,0	80,01	218,6	106,21	226,5
70,53	209,6	57,50	213,2	89,65	222,7
51,38	205,5	39,22	209,4	72,60	218,9
35,67	202,6	25,73	206,6	57,04	215,2
20,07	200,3	20,18	205,7	42,95	212,2
11,73	199,4	14,28	205,2	31,63	210,0
6,64	199,4	9,19	205,1	21,92	208,4
3,28	199,6	4,55	205,6	14,86	207,8
		2,58	206,3	11,27	207,8
		1,66	206,9	8,72	207,9
		1,66	210,7	5,13	208,3
		1,77	214,0	2,35	209,7
		2,12	221,4	1,89	214,1
		2,35	226,9	2,24	220,0
		2,70	234,3		
		3,05	239,8		
		3,51	248,5		
		3,97	258,6		
		4,44	268,6		
		3,86	275,0		
		4,44	270,5		

Tabelle A10: (Fortsetzung) $x \text{ CF}_4 + (1-x) \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$

x = 0,414		x = 0,465		x = 0,473	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
187,92	246,8	186,09	247,2	198,08	250,1
167,79	242,3	179,00	245,7	190,09	248,3
153,60	239,2	168,48	243,4	175,34	245,3
134,46	235,0	148,79	239,0	161,61	242,1
115,86	230,7	134,69	235,9	145,23	238,6
99,65	227,0	114,02	231,2	130,67	235,3
79,17	222,1	100,00	227,9	110,69	230,7
59,80	217,8	80,32	223,5	86,88	225,2
39,83	212,9	60,96	219,0	66,38	220,4
25,50	210,7	42,95	214,9	51,03	217,1
15,09	209,8	30,59	213,1	36,60	214,2
10,11	210,1	20,76	211,3	24,92	212,4
7,57	210,6	10,00	211,2	15,09	211,4
5,48	211,6	15,32	210,9	10,46	211,7
1,89	213,7	7,80	211,7	7,22	212,4
3,16	213,4	4,90	212,6	4,90	213,2
2,59	223,8	2,82	213,9	3,51	214,1
		2,01	219,4	2,82	214,8
				2,12	220,2
				2,01	225,8

Tabelle A10: (Fortsetzung) $x \text{ CF}_4 + (1-x) \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$

x = 0,492		x = 0,493		x = 0,589	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
201,96	251,5	204,47	251,9	196,40	250,2
178,89	246,7	190,66	249,1	184,72	247,9
159,67	242,3	175,80	245,8	170,31	244,7
139,16	237,8	160,47	242,3	147,98	239,8
120,68	233,5	139,27	237,7	128,26	235,2
100,35	228,7	124,24	234,3	106,78	230,5
80,55	224,4	102,53	229,1	85,27	225,6
59,34	219,6	80,32	224,1	58,30	219,3
40,53	215,4	59,80	219,5	40,53	215,3
21,22	212,5	39,72	215,1	20,87	212,4
10,00	212,4	21,92	212,4	11,04	212,3
14,97	212,0	14,51	211,9	4,79	214,0
5,71	213,6	9,88	212,3	2,70	216,2
7,45	213,0	5,02	213,8	2,24	217,0
2,70	216,0	3,28	215,1	2,59	225,1
2,12	219,4				

Tabelle A10: (Fortsetzung) $x\text{CF}_4 + (1-x)\text{i} - \text{C}_4\text{H}_{10}$

x = , 599		x = 0,668		x = 0,800	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
197,51	250,7	197,28	250,0	189,63	243,7
197,51	250,7	176,94	245,5	152,45	236,8
182,89	247,5	162,42	242,1	128,61	231,4
169,62	244,5	139,73	237,4	128,72	231,6
155,43	241,5	119,31	233,0	108,51	228,0
137,09	237,3	98,62	228,3	173,40	240,6
118,62	233,1	77,56	223,5	139,73	234,3
99,54	228,8	59,34	219,4	89,53	223,9
80,44	224,2	40,06	215,1	70,87	219,6
59,57	219,6	29,78	213,2	50,34	214,7
40,53	215,3	19,60	212,0	30,24	210,7
24,81	212,8	15,55	211,8	15,44	208,9
15,78	211,9	9,07	212,3	11,04	209,1
11,85	212,1	6,75	212,9	6,99	209,9
8,26	212,8	5,25	213,5	4,32	211,3
5,83	213,6	3,98	214,5	1,77	215,8
4,79	214,4	2,25	220,9		
3,86	215,1	3,05	231,3		
2,82	219,0				
2,47	223,3				
2,58	229,2				

Tabelle A10: (Fortsetzung) $x \text{ CF}_4 + (1-x) \text{ i-C}_4\text{H}_{10}$

x = 0,853		x = 0,878		x = 0,921	
p/MPa	T/K	p/MPa	T/K	p/MPa	T/K
194,66	240,0	196,25	235,8	192,83	222,1
189,40	239,2	196,37	235,6	193,06	222,9
174,20	236,5	188,03	234,1	193,17	223,3
158,41	233,6	173,63	231,2	179,35	220,8
140,42	230,2	188,72	234,3	158,64	216,9
122,87	226,8	169,40	230,7	141,80	213,4
97,47	221,7	202,19	236,5	124,82	210,2
77,90	217,6	189,06	234,4	109,89	207,5
60,84	213,4	167,34	230,1	88,61	202,8
43,88	209,4	149,93	226,9	69,72	199,4
30,13	206,5	132,62	223,4	51,15	196,0
19,72	204,6	114,83	219,6	33,94	194,3
10,23	204,4	98,16	216,0	34,06	193,4
14,97	204,7	79,17	211,9	20,07	191,5
7,10	204,7	58,65	207,7	9,77	190,1
3,74	205,4	37,75	203,2	4,44	189,9
2,59	206,3	24,58	200,5	1,89	190,0
		15,21	199,1		
		10,23	198,9		
		5,37	199,0		
		2,47	199,4		
		1,77	199,6		
		1,31	203,7		
		1,43	204,1		

Tabelle A11: $p(T)$ -Daten der kritischen Kurve für das System
 CF_4 + 2-Methylpropan (Isobutan)

p/MPa	T/K
190	248,9
180	246,7
160	242,4
140	237,9
120	233,5
100	229,1
80	224,1
60	219,6
40	215,1
20	212,2
15	211,9
10	212,4
7,5	212,9
5,0	214,0
3,8	215,1
2,7	219,0
2,5	223,2

Tabelle A12: Meßdaten der analytischen Messungen für das
System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan (Isobutan)}$

$x \text{ CF}_4 + (1 - x) 2\text{-Methylpropan}$

T = 213,15 K			T = 233,15 K		
p/MPa	x'	x''	p/MPa	x'	x''
169,4	0,188	0,925	167,6	0,303	0,859
143,2	0,194	0,915	143,4	0,366	0,811
121,4	0,210	0,911	131,2	0,392	0,789
83,3	0,249	0,881	127,5	0,413	0,787
69,6	0,285	0,862	124,5	0,438	0,768
53,0	0,357	0,814	123,2	0,453	0,751
43,4	0,404	0,788	121,5	-	0,730
37,5	0,444	0,760			
3,00	-	0,743			
2,80	0,454	0,800			
2,60	0,450	0,759			
2,30	0,850	0,984			
2,18	0,455	0,765			
2,08	0,446	0,984			
1,99	0,340	0,984			
1,76	0,232	0,986			
1,56	0,204	0,985			
0,68	-	0,963			
0,62	0,060	0,947			

Tabelle A13: Spezifische Volumina einer binären Mischung

CF_4 + 2-Methylpropan ($x(\text{CF}_4) = 0,743$ bis 15 MPa
bei 213,15 K)

p/MPa	V/cm ³ g ⁻¹
14,84	0,9099
13,12	0,9171
11,26	0,9246
10,07	0,9294
9,92	0,9297
8,82	0,9350
7,28	0,9423
6,46	0,9479
5,16	0,9569
4,14	0,9645
3,96	0,9659
3,80	0,9673
3,58	0,9685
3,41	0,9701
3,26	0,9711
3,07	0,9725
2,96	0,9736 Entmischung

Tabelle A14: Berechnete Parameterwerte der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung

System	a_{12}	b_{12}	Theta	Zeta
N_2 + Ethan				
kritische Kurve	38,97298	0,03617	0,00537	-000716
p(x)-Schnitte				
mit RK-Gleichung	139,71319	0,03504	0,97787	1,000
N_2 + Pentan				
kritische Kurve	74,11067	0,05915	0,07108	1,000
p(x)-Schnitte				
mit RK-Gleichung	158,21393	0,05915	0,086453	1,000
CF_4 + 2-Methylpropan				
kritische Kurve	112,49796	0,06423	0,12451	-0,04558
p(x)-Schnitte				
mit RK-Gleichung	190,69740	0,06423	0,86336	1,04558
(zu Abb. 39)				
p(x)-Schnitte				
mit RK-Gleichung	189,91627	0,06423	0,85983	1,04558
(zu Abb. 40)				

$a / \text{dm}^6 \cdot \text{bar} \cdot \text{K}^{0,5} \text{mol}^{-1}$

$b / \text{dm}^3 \text{mol}^{-1}$

Tabelle A15: Parameterwerte der Deiters-Gleichung

System N_2 + Pentan		
$a_{11} = 86,69473$	$b_{11} = 0,0200584$	$c_{11} = 1,000$
$a_{22} = 575,06699$	$b_{22} = 0,0717303$	$c_{22} = 1,2726663$
$a_{12} = 255,11311$	$b_{12} = 0,0458944$	
Theta = 1,143499	Zeta = 1,000	

System CF_4 + 2-Methylpropan		
$a_{11} = 242,88723$	$b_{11} = 0,0302626$	$c_{11} = 1,1943921$
$a_{22} = 332,43866$	$b_{22} = 0,0577481$	$c_{22} = 1,0784479$
$a_{12} = 262,31372$	$b_{12} = 0,0456719$	
Theta = 0,964366	Zeta = 1,037872	

Tabelle 16a: Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System
 N_2 + Ethan bei 15 MPa (133,0 K)

x Komp 1	$\frac{\partial G^E}{\partial x}$	G^E nach Kohler	G^E nach Porter
0.0000	2002.3740	0	0
0.0200	1929.1292	39	43
0.0400	1855.8779	77	84
0.0600	1782.6135	113	124
0.0800	1709.3295	148	162
0.1000	1636.0194	181	198
0.1200	1562.6767	213	233
0.1400	1489.2948	244	266
0.1600	1415.8672	273	297
0.1800	1342.3873	301	326
0.2000	1268.8487	327	353
0.2200	1195.2448	351	379
0.2400	1121.5690	374	403
0.2600	1047.8149	396	425
0.2800	973.9760	416	445
0.3000	900.0456	435	464
0.3200	826.0173	452	481
0.3400	751.8845	468	496
0.3600	677.6407	482	509
0.3800	603.2794	495	520
0.4000	528.9496	507	530
0.4200	455.8399	516	538
0.4400	379.8848	525	544
0.4600	301.2523	532	549
0.4800	221.1132	537	551
0.5000	138.3048	540	552
0.5200	54.4834	542	551
0.5400	- 31.0110	543	549
0.5600	- 118.4659	541	544
0.5800	- 207.7857	538	538
0.6000	- 298.4736	533	530
0.6200	- 390.1617	526	520
0.6400	- 484.6793	517	509
0.6600	- 582.7381	507	496
0.6800	- 683.0245	494	481
0.7000	- 785.0778	479	464
0.7200	- 889.7025	462	445
0.7400	- 997.0429	444	425
0.7600	-1106.6799	423	403
0.7800	-1219.5030	399	379
0.8000	-1329.2605	374	353
0.8200	-1440.2798	346	326
0.8400	-1547.3560	316	297
0.8600	-1654.8097	284	266
0.8800	-1762.5938	250	233
0.9000	-1870.6610	214	198
0.9200	-1978.9642	175	162
0.9400	-2087.4562	135	124
0.9600	-2196.0898	92	84
0.9800	-2304.8178	47	43
1.0000	-2413.5929	0	0

Tabelle 16b: Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System
 $\text{N}_2 + \text{Ethan}$ bei 50 MPa (114,6 K)

x Komp 1	$\frac{\partial G^E}{\partial x}$	G^E nach Kohler	G^E nach Porter
0.0000	1807.7925	0	0
0.0200	1741.8182	35	37
0.0400	1675.8434	69	73
0.0600	1609.8679	102	107
0.0800	1543.8912	134	140
0.1000	1477.9130	164	171
0.1200	1411.9328	193	201
0.1400	1345.9503	220	229
0.1600	1279.9650	247	256
0.1800	1213.9767	271	281
0.2000	1147.9848	295	304
0.2200	1081.9890	317	326
0.2400	1015.9890	338	347
0.2600	949.9843	358	366
0.2800	883.9745	376	384
0.3000	817.9764	393	400
0.3200	752.6006	409	414
0.3400	684.2678	423	427
0.3600	615.8761	436	438
0.3800	545.6866	448	448
0.4000	475.3762	458	457
0.4200	404.4065	467	464
0.4400	332.9085	474	469
0.4600	260.4959	480	473
0.4800	187.6541	485	475
0.5000	113.8417	488	476
0.5200	39.3486	489	475
0.5400	- 35.9031	489	473
0.5600	- 112.1745	488	469
0.5800	- 189.0621	485	464
0.6000	- 267.2628	480	457
0.6200	- 347.6140	474	448
0.6400	- 429.9407	466	438
0.6600	- 513.3802	457	427
0.6800	- 598.4004	446	414
0.7000	- 685.3625	433	400
0.7200	- 774.8748	419	384
0.7400	- 866.5501	402	366
0.7600	- 961.0431	384	347
0.7800	-1058.5269	364	326
0.8000	-1159.4389	341	304
0.8200	-1263.9348	317	281
0.8400	-1371.1403	291	256
0.8600	-1481.6232	262	229
0.8800	-1595.3496	232	201
0.9000	-1708.7060	199	171
0.9200	-1821.7038	163	140
0.9400	-1934.4146	126	107
0.9600	-2046.9104	86	73
0.9800	-2159.2627	44	37
1.0000	-2271.5433	0	0

Tabelle 17a: Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System
 N_2 + Pentan bei 50 MPa (302,1 K)

x Komp 1	$\frac{\partial G^E}{\partial x}$	G^E nach Kohler	G^E nach Porter
0.0000	3983.3213	0	0
0.0200	3833.0416	78	78
0.0400	3682.7668	153	154
0.0600	3532.5018	225	226
0.0800	3382.2516	294	296
0.1000	3232.0211	360	362
0.1200	3081.8151	423	424
0.1400	2931.6386	484	484
0.1600	2781.4966	541	540
0.1800	2631.3939	595	593
0.2000	2481.3354	646	643
0.2200	2331.3261	694	690
0.2400	2181.3709	739	733
0.2600	2031.4746	781	774
0.2800	1881.6423	820	811
0.3000	1731.8788	857	844
0.3200	1582.1890	890	875
0.3400	1432.5779	920	902
0.3600	1283.0504	947	926
0.3800	1133.6113	971	947
0.4000	984.2657	992	965
0.4200	835.0184	1011	980
0.4400	685.8743	1026	991
0.4600	536.8384	1038	999
0.4800	387.9156	1047	1004
0.5000	239.1107	1054	1005
0.5200	90.4288	1057	1004
0.5400	- 58.1253	1057	999
0.5600	- 206.5467	1054	991
0.5800	- 354.8305	1049	980
0.6000	- 502.9716	1040	965
0.6200	- 650.9653	1029	947
0.6400	- 798.8066	1014	926
0.6600	- 955.5768	997	902
0.6800	-1124.2101	976	875
0.7000	-1304.6374	952	844
0.7200	-1497.1168	924	811
0.7400	-1700.0614	892	774
0.7600	-1909.3141	856	733
0.7800	-2136.4152	815	690
0.8000	-2383.9797	770	643
0.8200	-2644.3321	720	593
0.8400	-2923.7547	664	540
0.8600	-3223.2578	603	484
0.8800	-3533.3559	535	525
0.9000	-3844.0582	461	362
0.9200	-4154.2809	381	296
0.9400	-4464.1200	295	226
0.9600	-4773.6713	203	154
0.9800	-5083.0308	104	78
1.0000	-5392.2943	0	0

Tabelle 17b: Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System
 N_2 + Pentan bei 150 MPa (229,6 K)

x Komp 1	$\frac{\partial G^E}{\partial x}$	G^E nach Kohler	G^E nach Porter
0.0000	3726.5574	0	0
0.0200	3588.9599	73	74
0.0400	3451.3653	143	145
0.0600	3313.7762	211	214
0.0800	3176.1956	276	279
0.1000	3038.6261	338	341
0.1200	2901.0706	397	400
0.1400	2763.5320	454	457
0.1600	2626.0129	508	510
0.1800	2488.5162	559	560
0.2000	2351.0447	607	607
0.2200	2213.6011	653	651
0.2400	2076.1884	696	692
0.2600	1938.8093	736	730
0.2800	1801.4665	773	765
0.3000	1664.1629	808	797
0.3200	1526.9013	840	826
0.3400	1389.6844	869	852
0.3600	1252.5152	895	874
0.3800	1115.3963	919	894
0.4000	978.3306	940	911
0.4200	841.3208	958	924
0.4400	704.3699	974	935
0.4600	567.4805	986	943
0.4800	430.6554	996	947
0.5000	293.8976	1004	949
0.5200	157.2097	1008	947
0.5400	20.5945	1010	943
0.5600	- 115.9451	1009	935
0.5800	- 252.4063	1005	924
0.6000	- 388.7863	999	911
0.6200	- 526.7707	990	894
0.6400	- 673.0521	978	874
0.6600	- 826.5609	963	852
0.6800	- 990.6696	945	826
0.7000	-1163.0212	923	797
0.7200	-1344.6286	898	765
0.7400	-1536.1522	869	730
0.7600	-1735.1349	837	692
0.7800	-1947.9861	800	651
0.8000	-2180.8061	759	607
0.8200	-2428.0622	712	560
0.8400	-2695.0025	661	510
0.8600	-2987.0430	605	457
0.8800	-3311.1586	542	400
0.9000	-3672.6594	472	341
0.9200	-4084.3171	394	279
0.9400	-4511.5752	308	214
0.9600	-4936.7427	214	145
0.9800	-5360.5167	111	74
1.0000	-5783.5939	0	0

Tabelle 18a: Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System
 $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ bei 15 MPa (212,0 K)

x Komp	$\frac{\partial G^E}{\partial x}$	G^E nach Kohler	G^E nach Porter
0.0000	3626.5389	0	0
0.0200	3489.2399	71	69
0.0400	3351.9576	139	135
0.0600	3214.7090	205	198
0.0800	3077.5107	268	259
0.1000	2940.3796	328	317
0.1200	2803.3324	385	372
0.1400	2666.3840	440	424
0.1600	2529.5571	492	473
0.1800	2392.8624	541	520
0.2000	2256.3189	588	563
0.2200	2119.9433	631	604
0.2400	1983.7523	672	642
0.2600	1847.7628	711	678
0.2800	1711.9916	746	710
0.3000	1576.4554	779	740
0.3200	1441.0149	809	766
0.3400	1301.5166	837	790
0.3600	1164.5064	862	812
0.3800	1025.9451	883	830
0.4000	887.2479	903	845
0.4200	747.9469	919	858
0.4400	608.9468	932	868
0.4600	469.6948	943	875
0.4800	330.2607	951	879
0.5000	190.2112	956	881
0.5200	50.2516	959	879
0.5400	- 89.4412	958	875
0.5600	- 229.9762	955	868
0.5800	- 372.5485	949	858
0.6000	- 518.3364	940	845
0.6200	- 667.8783	929	830
0.6400	- 820.8806	914	812
0.6600	- 976.9942	896	790
0.6800	-1136.1078	875	766
0.7000	-1299.7634	850	740
0.7200	-1469.0250	822	710
0.7400	-1645.3660	791	678
0.7600	-1828.8820	757	642
0.7800	-2021.4865	718	604
0.8000	-2223.6957	676	563
0.8200	-2437.8000	629	520
0.8400	-2665.1105	578	473
0.8600	-2904.3745	522	424
0.8800	-3140.5858	462	372
0.9000	-3377.5530	397	317
0.9200	-3615.1500	327	259
0.9400	-3853.2508	252	198
0.9600	-4091.7296	173	135
0.9800	-4330.4603	88	69
1.0000	-4569.3170	0	0

Tabelle 18b: Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System $\text{CF}_4 + 2\text{-Methylpropan}$ bei 100 MPa (229,0 K)

x Komp 1	$\frac{\partial G^E}{\partial x}$	G^E nach Kohler	G^E nach Porter
0.0000	4085.2229	0	0
0.0200	3927.4318	80	74
0.0400	3769.6148	157	146
0.0600	3611.7461	230	214
0.0800	3453.7998	301	280
0.1000	3295.7502	369	342
0.1200	3137.5713	433	402
0.1400	2979.2373	494	458
0.1600	2820.7224	552	511
0.1800	2662.0007	607	561
0.2000	2503.0463	659	609
0.2200	2343.8335	707	653
0.2400	2184.3363	752	694
0.2600	2024.5289	794	732
0.2800	1864.3855	833	767
0.3000	1705.0202	869	799
0.3200	1550.3001	902	828
0.3400	1394.3976	931	854
0.3600	1240.3300	957	877
0.3800	1087.6450	981	896
0.4000	936.3066	1001	913
0.4200	785.0910	1018	927
0.4400	635.1390	1032	938
0.4600	484.6101	1043	945
0.4800	333.6488	1052	950
0.5000	182.3950	1057	951
0.5200	31.1455	1059	950
0.5400	- 120.0747	1058	945
0.5600	- 272.3247	1054	938
0.5800	- 426.7391	1047	927
0.6000	- 584.4362	1037	913
0.6200	- 745.8984	1024	896
0.6400	- 910.7816	1007	877
0.6600	-1078.7132	987	854
0.6800	-1250.3376	964	828
0.7000	-1427.3978	937	799
0.7200	-1610.4010	907	767
0.7400	-1801.0984	873	732
0.7600	-2000.0736	835	694
0.7800	-2209.1020	793	653
0.8000	-2429.0362	746	609
0.8200	-2663.4103	695	561
0.8400	-2912.8271	640	511
0.8600	-3174.9039	579	458
0.8800	-3450.0909	513	402
0.9000	-3725.0224	441	342
0.9200	-4000.0986	364	280
0.9400	-4275.2906	281	214
0.9600	-4550.5694	193	146
0.9800	-4825.9061	99	74
1.0000	-5101.2717	0	0

Verzeichnis der Abbildungen	Seite
E1 pTx-Diagramm einer binären Mischung: vollständige Mischbarkeit in der flüssigen Phase und vollständige Nichtmischbarkeit in der festen Phase	2
E2 pTx-Diagramm einer binären Mischung: teilweise Unmischbarkeit in der flüssigen Phase und vollständige Nichtmischbarkeit in der festen Phase	4
E3 pTx-Diagramm einer binären Mischung: "Gas-Gas-Gleichgewicht 2. Art" und vollständige Nichtmischbarkeit in der festen Phase	6
1 Meßzelle für synthetische Messungen	14
2 Schema der Gesamtapparatur	15
3 Abweichungen der gemessenen Temperaturen von der NBS-Tabelle	19
4 Schema der Apparatur zur Gasreinigung und Herstellung von Testgemischen	22
5 Schema der pVT-Apparatur zur Stickstoffbestimmung	24
6 Meßzelle für analytische Messungen	32
7 Konstruktion der Saphirhalterung	33
8 Meßzelle mit Rührer und Fenstern	36
9 Meßzelle mit Metallbalg und Wegaufnehmer	38
10 Hysterese der Edelstahlbälge	40
11 Heiz- und Kühlmantel	41
12 Probennahme	48
13 Schema der Gesamtapparatur	49
14 p(T)-Isoplethen für das System $N_2 + \text{Ethan}$	58
15 Isobare T(x)-Diagramme für das System $N_2 + \text{Ethan}$	59

	Seite
16 Isotherme $p(x)$ -Diagramme für das System N_2 + Ethan	60
17 $p(T)$ -Isoplethen für das System N_2 + Pentan	62
18 Isobare $T(x)$ -Diagramme für das System N_2 + Pentan	64
19 Isotherme $p(x)$ -Diagramme für das System N_2 + Pentan	65
20 $p(T)$ -Isoplethen für das System CF_4 + 2-Methylpropan	67
21 Isobare $T(x)$ -Diagramme für das System CF_4 + 2-Methylpropan	69
22 Isotherme $p(x)$ -Diagramme für das System CF_4 + 2-Methylpropan	70
23 Vergleich der synthetischen und analytischen Messungen für das System CF_4 + 2-Methylpropan bei 233,15 K und 213,15 K	71
24 Gas-Flüssig-Gleichgewicht für das System CF_4 + 2-Methylpropan bei 213,15 K	73
25 Spezifische Volumina einer Mischung CF_4 + 2-Methylpropan ($x(CF_4) = 0,743$, 15 - 3 MPa)	75
26 $G_m(x)$ -Kurve (Entmischung im binären System)	78
27 Graphische Darstellung von Gleichung 6.-26	88
28 Schematische pTx -Darstellung für das System N_2 + Ethan	91
29 Berechnete kritische Kurve für das System N_2 + Ethan	93
30 Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung für das System N_2 + Ethan	94
31 Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System N_2 + Ethan	96
32 Schematische pTx -Darstellung für das System N_2 + Pentan	98
33 Berechnete kritische Kurve für das System N_2 + Pentan	100

	Seite
34 Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung	101
35 Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Deiters-Zustandsgleichung	103
36 Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System $N_2 + \text{Pentan}$	104
37 Kritische Kurven der $N_2 + n\text{-Alkan-Systeme}$	106
38 Berechnete kritische Kurve für das System $CF_4 + 2\text{-Methylpropan}$	110
39 Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung	112
40 Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung	115
41 Berechnete $p(x)$ -Schnitte mit der Deiters-Zustandsgleichung	121
42 Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System $CF_4 + 2\text{-Methylpropan}$	123
43 Kritische Kurven der $CF_4 + \text{Kohlenwasserstoff-Systeme}$	125

Verzeichnis der Tabellen im Text

Seite

1	Abweichung der gemessenen Thermospannungen von den Werten der NBS-Tabelle	18
2	Vergleich der gemessenen Schmelzpunkte mit Literaturdaten (für Normaldruck)	18
3	Reinheit der eingesetzten Gase	20
4	Volumenkalibrierung der pVT-Apparatur	25
5	Trennbedingungen für die gaschromatographische Analyse	27
6	Mechanische Eigenschaften der Cu-Be-Legierung	31
7	Abweichung des Widerstandsthermometers von den Daten der IPTS 68	45
8	Vergleich zwischen experimentellen und berech- neten Temperaturen	46
9	Zusammenstellung des Temperatur- und Druckbereichs der untersuchten Systeme	56

Tabellen im Anhang	Seite
A1 Dampfdruckdaten von Ethan und 2-Methylpropan nach API	133
A2 Experimentelle Daten des Systems N_2 + Ethan	134
A3 Zusammenstellung der kritischen Daten der Reinstoffe	140
A4 Konstanten der Simon-Gleichung und Schmelzdruckdaten	141
A5 Experimentelle Daten der Dreiphasenlinie lls für das System N_2 + Ethan	142
A6 p(T)-Daten der kritischen Kurve für das System N_2 + Ethan	142
A7 Experimentelle Daten des Systems N_2 + Pentan	143
A8 Experimentelle Daten der Dreiphasenlinie lsg für das System N_2 + Pentan	150
A9 p(T)-Daten der kritischen Kurve für das System N_2 + Pentan	150
A10 Experimentelle Daten des Systems CF_4 + 2-Methylpropan	151
A11 p(T)-Daten der kritischen Kurve für das System CF_4 + 2-Methylpropan	157
A12 Experimentelle Daten der analytischen Messungen für das System CF_4 + 2-Methylpropan	158
A13 Experimentelle Dichtedaten für eine Mischung CF_4 + 2-Methylpropan ($x(CF_4) = 0,743$)	159
A14 Parameterwerte der Redlich-Kwong-Zustandsgleichung	160
A15 Parameterwerte der Deiters-Zustandsgleichung	161
A16 Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System N_2 + Ethan	162
A17 Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System N_2 + Pentan	164
A18 Berechnete Exzeß-Gibbsenergien für das System CF_4 + 2-Methylpropan	166

Verzeichnis der Lieferfirmen

- F1 Vakuumschmelze GmbH, Hanau
- F2 Witzemann GmbH, Pforzheim
- F3 Badische Industrie Edelstein GmbH, Elzach/Schwarzwald
- F4 Heidolph Elektro KG, Kelheim
- F5 Aminco CT GmbH, Hamburg
- F6 Heise Bourdon Tube Comp., Newton, Connecticut, USA
- F7 Intersonde Ltd., Edware, Middx., UK
- F8 Keithley Instruments Inc., Cleveland, Ohio, USA
- F9 HIP High Pressure Equipment, Erie, Penn., USA
- F10 NOVA Swiss, Effretikon, Schweiz
- F11 Cryoson Deutschland GmbH, Schöllkrippen
- F12 Fischer Labor- & Verfahrenstechnik, Meckenheim
- F13 Perkin Elmer Bodenseewerk, Überlingen
- F14 MKS Instruments, München
- F15 Burster Präzisionsmeßtechnik, Gernsbach
- F16 Meßgerätewerk Lauda, Lauda-Königshofen
- F17 Driesen und Kern, Tangstedt
- F13a Fried. Krupp Hüttenwerke, Essen

Literaturverzeichnis

- 1) Z. Alwani, Rev.Sci.Instrum. 49,944(1978)
- 2) C.M. Knobler, R.L. Scott, J.Chem.Phys. 73(10),5390(1980)
- 3) L. Aaldijk, Dissertation, Techn.Hochschule Delft, 1971
- 4) J. de Swaan Arons, G.A.M. Diepen, J.Chem.Phys. 44,2322(1966)
- 5) Z. Alwani, G.M. Schneider, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73,
294(1969)
- 6) G.M. Schneider, Fortschr.Chem.Forsch. 13,559(1970)
- 7) G.M. Schneider, Experimental Thermodynamics, Vol. II,
Experimental Thermodynamics of Non-Reacting Fluids
(B. Le Neindre und B. Vodar, edits.) Butterworths, London,
1975
- 8) C.L. Young, A Specialist Periodical Report, Chemical Thermo-
dynamics, Vol.2 (M.L. McGlashan ed.), The Chemical
Society, London 1978
- 9) W.B. Streett, J.C.G. Calado, J.Chem.Thermodyn. 10,1089(1978)
- 10) R. Konrad, Dissertation, Universität Bochum, 1982
- 11) I. Swaid, Dissertation, Universität Bochum, 1984
- 12) D. Legret, D. Richon, H. Renon, AIChE J. 27(2),203(1981)
- 13) H. Kremer, Dissertation, TU Berlin, 1982
- 14) D. Oeder, Dissertation, TH Karlsruhe, 1969
- 15) D. Oeder, G.M. Schneider, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 73,
229(1969)
- 16) Handbook of Chemistry and Physics, 54th edition, CRC Press
Cleveland, Ohio, 1974
- 17) API Research Projekt 44
- 18) J.A. Riddick, W.B. Bunger, Organic Solvents (A. Weissberger
ed.), Wiley-Interscience, New York, 1970)

- 19) Gas Encyclopaedia, Elsevier Amsterdam, 1976
- 20) Firmenblatt F006, Vakuumschmelze GmbH, Hanau
- 21) Skriptum "Verfahrenstechnik", FHS Niederrhein, 1973
- 22) Bekanntmachung über Temperaturskalen, PTB, Braunschweig
1970 bzw. 1975
- 23) S. Angus, B. Armstrong (IUPAC), International Thermodynamic
Tables of the Fluid State, Argon, Butterworths,
London, 1971
- 24) B. Roozeboom, E.H. Büchner, Die heterogenen Gleichgewichte
vom Standpunkt der Phasenlehre, Vieweg, Braunschweig, 1918
- 25) J. Zernicke, Chemical Phase Theory, Kluwer, Deventer, 1955
- 26) R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte, Akademische
Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1959
- 27) J.S. Rowlinson, Liquids and Liquid Mixtures, 2nd. edn.,
Butterworths, London, 1969
- 28) G.M. Schneider, Advances in Chem.Phys., Vol. XVII, 1 (1970)
- 29) G.M. Schneider, A Specialist Periodical Report Chemical
Thermodynamics, Vol.2 (M.L. McGlashan ed.),
The Chemical Society, London, 1978
- 30) R. Paas, Dissertation, Universität Bochum 1977
- 31) R. Paas, G.M. Schneider, J.Chem.Thermodynamics 11, 267 (1969)
- 32) K. Peter, Dissertation, Universität Bochum, 1974
- 33) K. Peter, R. Paas, G.M. Schneider, J.Chem.Thermodynamics
8, 731 (1976)
- 34) F. Jeschke, Dissertation, Universität Bochum, 1980
- 35) P. Jeschke, G.M. Schneider, J.Chem.Thermodynamics 14, 547 (1982)
- 36) A. Mukherjee, Ph.D.Thesis, University of London, 1978
- 37) J.M.M. Mendonça, Ph.D.Thesis, University of London, 1979
- 38) M. Wirths, Dissertation, Universität Bochum, 1983

- 39) K. Roth, G.M. Schneider, E.U. Franck, Ber.Bunsenges.
Phys.Chem. 70,5(1966)
- 40) S.E. Babb, Rev.Mod.Phys. 35,400(1963)
- 41) G.C. Straty, R. Tsumura, J.Chem.Phys. 64,859(1976)
- 42) G.M. Schneider, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 70,10(1966)
- 43) G.M. Schneider, Z. Alwani, W. Heim, E. Horvath, E.U. Franck,
Chem.Ing.Techn. 39,649(1967)
- 44) U. Deiters, Diplomarbeit, Universität Bochum, 1976
- 45) U. Deiters, G.M. Schneider, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 80,
1316(1976)
- 46) L.E. Reeves, G.J. Scott, S.E. Babb, J.Chem.Phys. 40,3662(1964)
- 47) U. Deiters, private Mitteilungen
- 48) M.P. Edejer, G. Thodos, J.Chem.Eng.Data 12,206(1967)
- 49) S. Peter, H.F. Eicke, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 74,190(1970)
- 50) L. Oellrich, U. Plöcker, J.M. Prausnitz, H. Knapp,
Chem.Ing.Techn. 49,955(1977)
- 51) H. Kammerling-Onnes, Commun.Phys.Lab., Univ. Leiden 71, 1901
- 52) M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin, J.Chem.Phys. 8,344(1940)
- 53) K.E. Starling, M.S. Han, Hydrocarbon Proc. 51,129(1972)
- 54) E. Bender, Cryogenics 15,667(1975)
- 55) R.T. Strobridge, Nat.Bur.Stand. (U.S), Technical Note 123,
1962
- 56) C.H. Twu, L.L. Lee, K.E. Starling, Fluid Phase Equilibria
4,35(1980)
- 57) R.T. Jacobson, R.B. Stewart, J.Phys.Chem.Ref.Data
2,757(1973)
- 58) R.D. Goodwin, R. Prydz, J.Res.Nat.Bur.Stand., 76A, 1981
- 59) J.D. van der Waals, Dissertation, Leiden, 1873

- 60) O. Redlich, J.S.N. Kwong, Chem.Rev. 44,233(1949)
- 61) U. Deiters, Dissertation, Universität Bochum, 1979
- 62) U. Deiters, Chem.Eng.Sci. 36,1139(1981)
- 63) U. Deiters, Chem.Eng.Sci. 37,855(1982)
- 64) U. Deiters, Fluid Phase Equilibria 10,173(1983)
- 65) U. Deiters, Adv.Chem.Ser. No.204,353(1983)
- 66) P.H. van Konynenburg, Dissertation, University of California, Los Angeles, 1968
- 67) R. Jacobsen, Thesis, Washington State University, 1972
- 68) P.T. Eubank, Adv. Cryog.Eng. 17,270(1972)
- 69) Landolt-Börnstein, Springer Verlag, Heidelberg, 1967
- 70) T.R. Das, C.O. Reed, P.T. Eubank, J.Chem.Eng.Data 18, 253(1973)
- 71) M. Waxman, J.S. Gallagher, J.Chem.Eng.Data 28,224(1983)
- 72) A.P. Kudchadker, G.H. Alani, B.J. Zwolinski, Chem.Rev. 68, 659(1968)
- 73) C. Tsonopoulos, AIChE J. 20,263(1974)
- 74) C. Tsonopoulos, Equations of State in Engineering and Research (edts. K. Chao and R.L. Robinson) American Chemical Society, Washington, 1979
- 75) A. Neckel, Mh.Chem. 92,468(1961)
- 76) B.E. Eakin, R.T. Ellington, D.C. Gami, IGT, Research Bulletin 26, 1955
- 77) K.A.M. Gasem, M.J. Hiza, A.J. Kidnay, Fluid Phase Equilibria 6,181(1981)
- 78) B.C.Y. Lu, S.D. Chang, I.M. Elshayal, P. Yu, D. Gravelle, D.T.L. Poon, Proc. 1st Intern.Conf.Calor.Thermodyn., Warsaw, 1969

- 79) P. Yu, I.M. Elshayal, B.C.Y. Lu, Can.J.Chem.Eng. 47,495
(1969)
- 80) R. Stryjek, P.S. Chapplelear, R. Kobayashi, J.Chem.Eng.
Data 19,340(1974)
- 81) L. Grausø, A. Fredenslund, J. Møllerup, Fluid Phase
Equilibria 1,13(1977)
- 82) M.K. Grupka, G.C. Gardner, M.J. Hegarty, A.J. Kidnay,
J.Chem.Eng.Data 25,313(1980)
- 83) W.R. Lehigh, J.J. McKetta, J.Chem.Eng.Data 11,180(1966)
- 84) M.J. Hiza, A.J. Kidnay, R.C. Miller, Equilibrium Properties
of Fluid Mixtures-2, NSRDS Bibliographic Series, Plenum,
New York, 1982
- 85) H. Kalra, D.B. Robinson, G.J. Besserer, J.Chem.Eng.Data
22,215(1977)
- 86) T.R. Das, C.O. Reed, P.T. Eubank, J.Chem.Eng.Data 22,3(1977)
- 87) G.M. Wilson, Adv.Cryog.Eng. 20,164(1975)
- 88) R. Stryjek, P.S. Chapplelear, R. Kobayashi, J.Chem.Eng.Data
19,334(1974)
- 89) A.J. Kidnay, R.C. Miller, W.R. Parrish, M.J. Hiza,
Cryogenics 15,531(1975)
- 90) F.B. Sprow, J.M. Prausnitz, AIChE J. 12,780(1966)
- 91) W.R. Parrish, M.J. Hiza, Adv.Cry.Eng. 19,300(1974)
- 92) D.L. Schindler, Ph.D.Thesis, University of Kansas, 1966
- 93) D.L. Schindler, G.W. Swift, F. Kurata, Hydrocarbon Proc.
45(11),205(1966)
- 94) J.G. Roof, J.D. Baron, J.Chem.Eng.Data 12,292(1967)
- 95) D.P.L. Poon, B.C.Y. Lu, Adv.Cryog.Eng. 19,292(1974)
- 96) H. Cheung, D.I.J. Wang, Ind.Eng.Chem.Fund. 3,355(1964)

- 97) W.W. Akers, L.L. Attwell, J.A. Robinson, Ind.Eng.Chem. 46,
2539 (1954)
- 98) L.R. Roberts, J.J. McKetta, AIChE J. 7, 173 (1961)
- 99) R.S. Poston, J.J. McKetta, J.Chem.Eng.Data 11, 364 (1966)
- 100) W.W. Akers, D.M. Kehn, C.H. Kilgore, Ind.Eng.Chem. 46,
2536 (1954)
- 101) H. Kalra, H.J. Ng, R.D. Miranda, D.B. Robinson, J.Chem.
Eng.Data 23, 321 (1978)
- 102) T.R. Krishnan, H. Kalra, D.B. Robinson, J.Chem.Eng.Data
22, 282 (1977)
- 103) H.M. Lin, H. Kim, K.C. Chao, Fluid Phase Equilibria 7,
181 (1981)
- 104) J. Ewers, W. Wagner, VDI Forsch.-Heft 609, 27 (1981)
- 105) G. Völkel, E. Lang, H.D. Lüdemann, Ber.Bunsenges.Phys.Chem.
83, 722 (1979)
- 106) R. Haase, Thermodynamik der Mischphasen, Springer Verlag,
Berlin, 1956
- 107) J.M. Prausnitz, J. Gmehling, vt-Hochschulkurs, Beilage zur
Zeitschrift vt "Verfahrenstechnik", 13 (1979), 14 (1980)
- 108) U. Deiters, Fluid Phase Equilibria 12, 193 (1983)
- 109) J.S. Rowlinson, F.L. Swinton, Liquids and Liquid Mixtures,
31rd ed., Butterworths, London, 1982
- 110) F. Kohler, Mh.Chem. 88, 388 (1957)
- 111) L.Q. Lobo, L.A.K. Staveley, J.Chem.Eng.Data 26, 404 (1981)
- 112) K. Steele, B.E. Poling, D.B. Manley, J.Chem.Eng.Data 21,
399 (1976)
- 113) J.M.H. Levelt Sengers, B. Kamgar-Parsi, J.V. Sengers,
J.Chem.Eng.Data 28, 354 (1983)

- 114) D.R. Douslin, R.H. Harrison, R.T. Moore, J.P. McCullough,
J.Chem.Phys. 35,1357(1961)
- 115) W.M. Haynes, J.Chem.Eng.Data 28,367(1983)
- 116) W.B. Streett, Can.J.Chem.Eng. 52,92(1974)

Herrn Prof. Dr. G.M. Schneider danke ich herzlich für die Möglichkeit zur Durchführung der Arbeit sowie für viele Hinweise und hilfreiche Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. G.H. Findenegg danke ich für die Übernahme des Korreferats.

Herrn Dr. U. Deiters gilt mein Dank für die Bereitstellung der Rechnerprogramme und zahlreiche anregende Diskussionen.

Frau I. Mildt danke ich für die sorgfältige Ausführung der Schreibarbeiten.

Nicht zuletzt danke ich allen Angehörigen des Instituts und der Werkstätten, die zum Zustandekommen der Arbeit beigetragen haben, insbesondere Herrn Rösener und Herrn Renzewitz, die mir beim Aufbau der Anlagen behilflich waren.

Großer Dank richtet sich auch an meine Frau und meine Eltern für das Verständnis und die Hilfsbereitschaft während des Studiums.

Lebenslauf

Name: Klaus-Dieter Wisotzki

Geburtstag: 6.10.1950 in Kamp-Lintfort, Krs. Kleve

Eltern: Günter Wisotzki
Maria Wisotzki, geb. Firlus

Volksschule: 1958 - 1961 in Duisburg-Rheinhausen

Realschule: 1961 - 1966 in Duisburg-Rheinhausen

Berufsschule: 1966 - 1970 in Krefeld

Lehrzeit: 1966 - 1970 als Chemielaborantenlehrling
bei den Farbenfabriken Bayer in Uerdingen

Berufliche Tätigkeit: 1.6.1970 - 31.8.1970 als Chemielaborant im
wissenschaftlichen Hauptlabor

Studium: 1.9.1970 - 10.1.1974 an der Fachhochschule
Niederrhein, Abteilung Krefeld
Staatl. Abschlußprüfung zum Ing.(grad.)
jetzt Dipl.Ing.
Wintersemester 1974/75 Beginn des Chemie-
studiums an der Ruhr-Universität Bochum
31.3.1980 Diplomarbeit: Bestimmung von pVT-
Daten und Umwandlungsvolumina plastischer
Kristalle bis 300 MPa
anschließend Beginn der Doktorarbeit am
Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der
Ruhr-Universität Bochum
ab 1982 Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Familienstand: verheiratet, 1 Kind

